

# ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 23 MARS 1936.

PRÉSIDENTE DE M. JEAN PERRIN.

---

## MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. ÉMILE PICARD, en présentant à l'Académie, de la part de M. CH. ADAM et de M. G. MILHAUD, le premier volume de la *Correspondance de Descartes*, s'exprime comme il suit :

Cette édition est extraite en partie de la grande édition ADAM-TANNERY, mais elle contient en outre cent vingt et une lettres de la Correspondance de Descartes et de Constantin Huygens, qui ne s'y trouvent pas. Pour plusieurs lettres, les noms des destinataires ou les dates sont indiqués. Signalons encore que, le but proposé étant de mettre cet Ouvrage à la portée de tous les lecteurs, on a abandonné l'orthographe si personnelle de Descartes, et imprimé les lettres avec l'orthographe actuelle; de plus, on trouvera ici une traduction des lettres latines assez nombreuses dans la Correspondance du philosophe, le texte latin ayant d'ailleurs été reproduit. On a donné enfin, à la fin du volume, un index des noms propres des correspondants de Descartes avec des renseignements biographiques sur chacun d'eux.

PHYSIQUE MATHÉMATIQUE. — *Sur l'application du principe de relativité à l'étude d'un problème dynamique.* Note de M. ERNEST ESCLANGON.

J'ai montré <sup>(1)</sup> que, par le seul principe de relativité et sans aucune considération mécanique, on pouvait étudier le mouvement d'un point matériel soumis à une traction constante de *direction invariable*. Si celle-ci est regardée comme étant la même dans les deux systèmes S et S' en mou-

---

(<sup>1</sup>) *Comptes rendus*, 202, 1936, p. 708 et 885.



vement relatif uniforme, on arrive à une contradiction mécanique. Si l'on suppose toutefois la traction réalisée matériellement par un *fil*, par exemple, et par l'intermédiaire d'un ressort fixé au point matériel en mouvement, les directions relatives apparentes du fil dans les deux systèmes ne sont pas exactement les mêmes. Si l'on appelle direction du fil dans S, à l'instant  $t$ , le lieu des divers points du fil à cet instant, et, de même, direction du fil dans S' à l'instant  $t'$  correspondant à  $t$  dans le mouvement du point matériel, le lieu des points du fil dans ce système à l'époque  $t'$ , ces deux directions diffèrent. Si la première est invariable dans S, la deuxième dans S' dépend même du mouvement du point matériel. Elle reste invariable toutefois, bien que différente de la première, lorsque le mouvement du point dans S, comporte une composante constante de la vitesse dans la direction normale à la direction du fil.

En tenant compte de cet écart des directions, les équations données ne sont plus rigoureusement valables, sauf dans le cas où la traction dans S est dirigée parallèlement à Oy, auquel cas la direction correspondante dans S' est toujours parallèle aussi à Oy. Les équations du mouvement sont donc dans ce cas :

$$(1) \quad \begin{cases} \frac{du}{dt} = \left(1 - \frac{u^2}{C}\right)^{\frac{3}{2}} \varphi(\mu), & u = \frac{dx}{dt}, \\ \frac{d\mu}{dt} = \left(1 - \frac{u^2}{C}\right)^{\frac{1}{2}} \theta(\mu), & \mu = \frac{\frac{dy}{dt}}{\left(1 - \frac{u^2}{C}\right)^{\frac{1}{2}}}. \end{cases}$$

Pour déterminer les fonctions  $\varphi(\mu)$ ,  $\theta(\mu)$ , on peut choisir des conditions initiales particulières. Si le mouvement est *rectiligne* suivant Oy, on a  $u=0$ ,  $\mu = dy/dt$ ; ce qui donne d'abord  $\varphi(\mu)=0$ , et ensuite  $\theta(\mu)=k(1-\mu^2/C)^{3/2}$ , puisque nous connaissons la loi du mouvement dans ce cas.

Il résulte de là que, même dans le cas d'un mouvement non rectiligne, la composante de la vitesse, perpendiculairement à la traction, est constante. Mais dans S considéré isolément, l'axe Oy ne jouit pas de propriétés particulières. On en conclut que, lorsque la traction constante a une direction invariable quelconque représentée par ses cosinus directeurs  $\alpha$ ,  $\beta$  (dans S), le mouvement est défini par

$$(2) \quad \begin{cases} x = x_0 + \alpha \frac{C}{k} (\sqrt{U} - 1) - h\beta(t - t_0) \\ y = y_0 + \beta \frac{C}{k} (\sqrt{U} - 1) + h\alpha(t - t_0) \end{cases} \quad \left[ U = 1 + \frac{k^2 \gamma}{C^2} (t - t_0)^2 \right],$$



où  $h$  représente la composante constante de la vitesse perpendiculairement à  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma = C - h^2$ ,  $x_0$ ,  $y_0$ , le sommet de la trajectoire.

Dans  $S'$  le mouvement est donné par les formules de transformation de Lorentz. La direction apparente du fil de traction a ici ses cosinus directeurs proportionnels à  $p = \alpha\sqrt{1 - v^2/C^2}$ ,  $q = \beta + v h/C$ ,  $v$  étant la vitesse de translation des systèmes. La composante de la vitesse, perpendiculairement à  $p$ ,  $q$  est aussi constante (dans  $S'$ ), égale à  $(h + \beta v)/\sqrt{p^2 + q^2}$ . Il resterait maintenant à examiner le point de savoir si dans  $S'$  la composante du mouvement dans la direction  $p$ ,  $q$ , déduite des formules de transformation, est exactement, comme il devrait être, l'analogue de celle du mouvement dans  $S$  correspondant à la direction  $\alpha$ ,  $\beta$ .

CHIMIE ORGANIQUE. — *Hydrogénation des composés carbonylés par le nickel Raney, recouvert des métaux de la famille du platine. Influence des alcalis.*  
Note de MM. MARCEL DELÉPINE et ALAIN HOREAU.

Nous avons indiqué (\*) succinctement que quelque métaux de la famille du platine déposés sur le nickel Raney augmentaient la vitesse d'hydrogénation des composés carbonylés, surtout en présence de minimes quantités de soude. Nous apportons aujourd'hui quelques données relatives aux résultats obtenus avec les six métaux de la famille du platine.

Nous avons employé, en général, 4<sup>g</sup>,5 de nickel environ, provenant de la destruction de 15<sup>g</sup> d'alliage Ni-Al à 30 pour 100 de Ni et les avons recouverts du métal précieux envisagé en faisant écouler une solution étendue d'un chlorosel de ce métal, en l'espace de 5 à 10 minutes, sur le nickel placé sous une cinquantaine de grammes d'eau, et agité vivement au moyen d'un petit moteur électrique. On décantait ensuite la liqueur surnageante qui contenait du chlorure de nickel et le chlorure alcalin du chlorosel. On le lavait deux fois avec 100<sup>cm</sup> d'eau pour finir avec un peu d'alcool. On ajoutait 60<sup>cm</sup> d'alcool, puis la substance à hydrogéner, ordinairement en quantité capable de fixer 2 à 3 litres d'hydrogène, pris dans les conditions ambiantes. Les lavages du nickel initial étaient tels que l'eau surnageante, rougissant encore la phthaléine, était décolorée par une ou deux gouttes d'acide acétique; on lavait de nouveau (avec agitation) deux fois.

Un tel liquide reste incolore avec la phthaléine pendant quelques heures

(\*) *Comptes rendus*, 201, 1935, p. 1301.



ou plus, mais après 24 heures, la phtaléine redevient rouge, par suite de la désorption de traces de soude retenues par le nickel. Ce sont peut-être ces traces, plus ou moins fortes, qui font que l'action hydrogénante est variable au début, avec le nickel seul. C'est qui est certain, c'est que si l'on ajoute une goutte d'acide acétique, on réduit fortement ou annule l'hydrogénation.

Pour le plus grand nombre d'expériences, on prit un poids de sel correspondant à  $0^s,1$  de métal précieux; dans chacune d'elles, on suivait l'absorption pendant trois minutes, après la dissolution de l'hydrogène qui accompagne les premières secondes d'agitation; au bout de ces trois minutes, l'appareil étant au repos, on ajoutait quelques dixièmes de centimètre cube de lessive de soude, environ  $10\text{ N}$ , et continuait jusqu'à cessation d'absorption, tout ceci à la température et à la pression ordinaires.

Après l'addition de soude, on note une vitesse d'absorption beaucoup plus élevée qu'auparavant, vitesse qui se maintient ordinairement sans grande variation, jusqu'à la fixation des deux tiers de l'hydrogène, puis décroît; fréquemment, en moins de 10 minutes après ce décroissement, la réaction est finie quand les vitesses ont dépassé  $150^{\text{cm}^3}$  à la minute.

Nous rapporterons d'abord la série d'expériences faites sur la méthyléthylcétone et l'éther acétylacétique. On prenait  $10^s$  de méthyléthylcétone (butanone-2) pouvant fixer  $0^{\text{mol}},14$  d'hydrogène et on ajoutait la soude parfois en deux étapes,  $0^{\text{cm}^3},1$  d'abord, puis  $0^{\text{cm}^3},3$ ; lorsqu'on eut reconnu que la deuxième addition ne changeait guère la vitesse d'absorption, on mit presque régulièrement  $0^{\text{cm}^3},2$ , ce qui représente une dose plus que suffisante, mais qu'on peut dépasser sans inconvénient notable.

Les résultats sont consignés en ce qui concerne la méthyléthylcétone dans le tableau ci-contre.

On voit que tous les métaux : Ru, Rh, Pd, Os, Ir et Pt, à la dose de  $0^s,1$ , augmentent la vitesse. On constate que le palladium est le moins efficace, ensuite viennent le ruthénium et le rhodium; l'osmium, l'iridium et le platine sont notablement plus actifs. Nous avons été plutôt surpris de la place de l'iridium, qui n'est que rarement mentionné comme catalyseur d'hydrogénation et nous avons expérimenté ce métal d'une façon un peu plus étendue. Il peut servir plusieurs fois; les doses de  $0^s,25$ ,  $0^s,1$ ,  $0^s,050$  ont des efficacités à peine différentes; la dose de  $0^s,022$ , et même une dose moitié moindre, répartie sur les  $4^s,5$  de nickel lui confèrent une activité qui dépasse certainement de  $40^{\text{cm}^3}$  à la minute celle du nickel seul. On retrouve qualitativement ce que nous disions du platine dans notre première Note. A titre de curiosité, nous avons cuivré et doré du nickel; le cuivre est sans action, l'or semble en avoir une légère.



Méthyléthylcétone  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}^2\text{H}_5$ .

Catalyseur.	Vitesse au début sans soude (en $\text{cm}^3$ ).	Soude ajoutée (en $\text{cm}^3$ ).	Vitesse nouvelle (en $\text{cm}^3$ ).	Durée de l'opération (en minutes).
Ni seul.....	39	0,1	85	—
» .....	24	0,2	95	72
» .....	47	0,1	90	78
Ni + Ru $\text{o}^{\text{g}}$ , 1.....	14	0,2	130	49
Ni + Rh $\text{o}^{\text{g}}$ , 1.....	34	0,2	145	54
Ni + Pd $\text{o}^{\text{g}}$ , 1.....	15	0,2	110	60
Ni + Os $\text{o}^{\text{g}}$ , 1.....	60	{ 0,1 + 0,3	{ 175 180 }	28
Ni + Os $\text{o}^{\text{g}}$ , 1.....	22	0,2	210	29
Ni + Ir $\text{o}^{\text{g}}$ , 25 (a)...	130	0,1	190	23
» (b)...	—	{ — + 0,3	{ 190 200 }	26
» (c)...	—	—	200	18
Ni + Ir $\text{o}^{\text{g}}$ , 1.....	33	0,2	195	28
Ni + Ir $\text{o}^{\text{g}}$ , 1 (d)....	43	0,2	200	30
Ni + Ir $\text{o}^{\text{g}}$ , 05.....	105	{ 0,1 + 0,3	{ 180 180 }	29
Ni + Ir $\text{o}^{\text{g}}$ , 022.....	95	{ 0,1 + 0,3 (h)	{ 150 140 }	34
Ni + Ir $\text{o}^{\text{g}}$ , 011.....	70	{ 0,1 + 0,3 (h)	{ 145 130 }	37
Ni + Pt $\text{o}^{\text{g}}$ , 1.....	20	0,2	185	28
Ni + Cu $\text{o}^{\text{g}}$ , 2.....	20	0,4	75	—
Ni + Au $\text{o}^{\text{g}}$ , 1.....	11	0,2	110	60
Ni + Ir $\text{o}^{\text{g}}$ , 25 (e)...	167	0,4	195	22
» (f)...	—	—	215	22
» (g)...	—	—	190	29

*Nota.* — (a), (b), (c) On a ajouté à la fin de (a) une nouvelle dose de cétone et, au cours de l'opération (b), on a introduit  $0^{\text{cm}^3}, 3$  de soude. Puis, pour (c), on a ajouté une troisième dose de cétone sans changer la dose de soude.

(d) L'iridium a été déposé en milieu très dilué, soit  $1^1, 5$  à la fin pour le déci-gramme.

(e), (f), (g) A la suite de l'opération (e), on ajoute une nouvelle dose de cétone pour exécuter l'opération (f); de même pour (g), à la suite de (f). La soude du début sert aux trois hydrogénations.

(h) La nouvelle dose de soude ayant été ajoutée, alors que la fixation était avancée, la vitesse pouvait être déjà dans la période de décroissance.

Le tableau ci-après renferme les résultats relatifs à l'acétylacétate d'éthyle



dont on a pris 13<sup>s</sup>, capables de fixer 1/10<sup>e</sup> de molécule d'hydrogène; dans toutes les expériences, on a mis 0<sup>cm³</sup>,4 de lessive de soude 10 N.

*Acétylacétate d'éthyle* CH<sup>3</sup>.CO.CH<sup>3</sup>.CO<sup>2</sup>.C<sup>2</sup>H<sup>5</sup>.

Catalyseur.	Vitesse initiale. cm <sup>3</sup>	Vitesse nouvelle. cm <sup>3</sup>	Durée, min	Catalyseur.	Vitesse initiale. cm <sup>3</sup>	Vitesse nouvelle. cm <sup>3</sup>	Durée, min
Ni seul.....	48	80	60	Ni + Ir	0,050...	85 <sup>(a)</sup>	170
Ni + Ru 0 <sup>s</sup> ,1..	20	75	60	»	0,025...	( <sup>b</sup> )	180
Ni + Rh 0 <sup>s</sup> ,1..	24	115	35	»	0,010...	42	90
Ni + Pd 0 <sup>s</sup> ,1..	22	85	56	»	0,010...	40	105
Ni + Os 0 <sup>s</sup> ,1..	43	180	21	»	0,017...	45	120
Ni + Ir 0 <sup>s</sup> ,1..	48	180	26	Ni + Pt	0,1 ( <sup>c</sup> )..	54	175
Ni + Pt 0 <sup>s</sup> ,1..	60	215	17	Ni + Au	0,1....	23	72

(a) Il était resté accidentellement de la soude dans le tube d'amenée de l'hydrogène.

— (c) La soude fut mise dès le début. — (c) On s'est servi d'un chloroplatinate rougeâtre impur, provenant des queues de préparation d'une grande quantité de chloroplatinate de sodium.

D'autres hydrogénations que celles déjà mentionnées ont été effectuées, savoir :  $\beta$ -cholestanone (4<sup>s</sup>,5 Ni + 0<sup>s</sup>,1 Pt), changée principalement en dihydro-épicholestérol; furfurol (4<sup>s</sup>,5 Ni + 0<sup>s</sup>,1 Pt), en alcool furylique; *d* et *r* acides pinoniques (4<sup>s</sup>,5 Ni + 0<sup>s</sup>,1 Pt), en les acides alcools correspondants; *d*, *l* et *r* hydroxy-céto-pinanes, en dihydroxypinanes (pinèneglycols); *d*-camphre (9<sup>s</sup> Ni + 0<sup>s</sup>,2 Pt), surtout en *l*-isobornéol; dimère de l'aldéhyde crétonique; etc.

De ces hydrogénations, certaines étaient réputées fort difficiles. Ici, elles ont été régulières, toujours à froid et sous la pression atmosphérique. Nous avons même hydrogéné une cétone C<sup>26</sup>H<sup>44</sup>O provenant d'un diacide C<sup>27</sup>H<sup>46</sup>O<sup>2</sup>, issu de la cholestérine, qui avait résisté au platine seul.

Un examen sommaire du nickel recouvert de platine, d'iridium ou de rhodium, montre que ces métaux sont unis à une petite quantité de nickel. Après attaque par l'acide chlorhydrique étendu en excès, il reste des poudres qui ne dégagent plus d'hydrogène et dans lesquelles l'analyse décèle à côté du métal précieux un peu de nickel qui n'est plus attaqué par suite de la formation d'un alliage.

Quoi qu'il en soit, pour les hydrogénations des composés carbonylés en alcools, on peut recommander l'emploi du nickel Raney, en présence de soude. On aura intérêt à le recouvrir de platine ou d'iridium, si l'on désire encore favoriser davantage l'hydrogénation. Ce sera affaire d'expérience de déterminer les doses convenables.



M. JULIEN COSTANTIN fait hommage à l'Académie de deux opuscules qu'il vient de publier, intitulés *Le problème des rouilles du Blé à l'heure présente* et *Faits nouvellement découverts par M. JOSEPH BOUGET concernant la Pomme de terre.*

M. CHARLES FABRY fait hommage à l'Académie d'un Ouvrage de M. G.-A. BOUTRY : *Les phénomènes photoélectriques et leurs applications*, dont il a écrit la Préface.

M. H. PERRIER DE LA BÂTHIE fait hommage à l'Académie d'un Ouvrage intitulé *Biogéographie des plantes de Madagascar*, dans lequel il a résumé ce qui est actuellement connu sur la végétation de la Grande-Ile, les familles des plantes qui y sont représentées et les origines de la Flore malgache.

#### NOMINATIONS.

M. EUGENE FICHOT est désigné pour représenter l'Académie à la célébration du *Centenaire* de la fondation de la SOCIÉTÉ EDUENNE DES LETTRES, SCIENCES ET ARTS, à Autun, le 7 juin 1936.

#### ÉLECTIONS.

Par la majorité absolue des suffrages, MM. É. PICARD, A. D'ARSONVAL, L. LECORNU, P. JANET, L. LUMIÈRE, J. PERRIN, CH. FABRY, CH. MAURAIN, L. LAPICQUE, É. JOUGUET sont réélus ; MM. A. LACROIX, E. LECLAINCHE, É. BOREL, R. FOSSE sont élus Membres du *Conseil national de l'Office national des Recherches scientifiques et industrielles et des Inventions.*

M. LUDOVIC MRAZEC est élu Correspondant pour la Section de Minéralogie, en remplacement de M. Osborn, décédé, par 45 suffrages contre 3 à M. Paul Fourmarier.



## CORRESPONDANCE.

M. le GÉNÉRAL COMMANDANT L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE adresse un Rapport relatif à l'emploi qui a été fait de la subvention accordée sur la *Fondation Loutreuil* en 1935.

M. le SECRÉTAIRE PERPÉTUEL signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

*Le Milieu et la Vie en commun des Plantes. Notions pratiques de Phytosociologie*, par M<sup>me</sup> M.-A. REYNAUD-BEAUVERIE. (Présenté par M. A. Guilhaumon.)

M. ROBERT ESNAULT-PELTERIE prie l'Académie de vouloir bien le compter au nombre des candidats à la place vacante dans la Division des Applications de la Science à l'Industrie par le décès de M. Jean Rey.

CALCUL DES PROBABILITÉS. — *Sur les probabilités en chaîne.*

Note (1) de M. B. HOSTINSKY, transmise par M. Émile Borel.

1. Supposons que la suite illimitée d'expériences  $A_1, A_2, \dots, A_n, \dots$  satisfait aux conditions suivantes. Le résultat de la  $n^{\text{ème}}$  expérience  $A_n (n=1, 2, 3, \dots)$  est un des  $r$  événements  $E_1, E_2, \dots, E_r$  et, étant donné que  $A_{n-1}$  ait pour résultat  $E_i$ , il y a une probabilité déterminée  $p_{ik}$  pour que  $A_n$  donne le résultat  $E_k$ . Les probabilités de passage  $p_{ik}$  définissent ainsi une chaîne simple. Nous nous proposons de montrer que ce schéma convenablement généralisé convient à certains problèmes sur les tirages d'une urne à composition variable considérés par plusieurs auteurs. Pour cela nous admettons 1° que les probabilités de passage  $p_{ik}^{(n)}$  dépendent de l'indice  $n$  et 2° que le nombre  $r$  d'événements  $E_i$  est infini (ou bien qu'il dépend de  $n$  et qu'il augmente indéfiniment avec  $n$ ). Les probabilités  $p_{ik}^{(n)}$  relatives au résultat de  $A_n$  (étant donné celui de  $A_{n-1}$ ) satisfont aux condi-

---

(1) Séance du 9 mars 1936.



tions

$$(1) \quad p_{i1}^{(n)} + p_{i2}^{(n)} + \dots + p_{ik}^{(n)} + \dots = 1 \quad (p_{ik}^{(n)} \leq 0; i, k, n = 1, 2, 3, \dots).$$

Nous désignerons par  $P_{ik}^{(n)}$  la probabilité pour que  $A_n$  donne le résultat  $E_k$ , si une expérience préalable (exécutée avant  $A_1$ ) a donné le résultat  $E_i$ .

2. Une urne contient, avant le premier tirage  $A_1$ ,  $a$  boules blanches et  $b$  noires. Le  $n^{\text{ième}}$  tirage  $A_n$  consiste à extraire une boule et à remettre avec elle, si c'est une blanche,  $f_1(n)$  blanches et  $g_1(n)$  noires; si c'est une noire, on remet avec elle  $f_2(n)$  blanches et  $g_2(n)$  noires. Nous supposons que  $f_1(n) + g_1(n) = f_2(n) + g_2(n)$ . Le nombre total de boules augmente, par le  $n^{\text{ième}}$  tirage, de  $h(n) = f_1(n) + g_1(n)$  unités; il est donc égal,

après  $A_n$ , à  $a + b + \sum_{s=1}^n h(s)$ . Soit  $i$  le nombre de boules blanches qui se

trouvent dans l'urne après  $A_{n-1}$  et soit  $p_{ik}^{(n)}$  la probabilité pour qu'il y ait  $k$  boules blanches après le changement de composition de l'urne qui résulte de  $A_n$ . Les  $p_{ik}^{(n)}$  satisfont à (1); pour qu'un  $p_{ik}^{(n)}$  soit différent de zéro, il faut et il suffit : 1° que  $i$  soit au plus égal au nombre maximum de boules

blanches contenues dans l'urne après  $A_{n-1}$  (ce maximum est inférieur

à  $a + b + \sum_{s=1}^{n-1} h(s)$ ) et 2° que la différence  $k - i$  soit égale à  $f_1(n)$  ou à  $f_2(n)$ . Nous avons dans ces deux cas

$$(2) \quad p_{ik}^{(n)} = \frac{i}{a + b + \sum_{s=1}^{n-1} h(s)}, \quad \text{si} \quad k = f_1(n),$$

$$(2 \text{ bis}) \quad p_{ik}^{(n)} = 1 - \frac{i}{a + b + \sum_{s=1}^{n-1} h(s)}, \quad \text{si} \quad k = f_2(n).$$

Pour une valeur fixe de  $i$  la série (1) ne contient que deux termes différents de zéro; ils sont donnés par les formules (2) et (2 bis). La probabilité  $P_{ik}^{(n)}$  ( $n = 2, 3, 4, \dots$ ) pour qu'il y ait  $k$  boules blanches dans l'urne après  $A_n$  est donnée par la formule de récurrence.

$$(3) \quad P_{ik}^{(n)} = \sum_i P_{ai}^{(n-1)} p_{ik}^{(n)},$$



la somme étant étendue à toutes les valeurs de  $i$  que peut avoir le nombre de boules blanches contenues dans l'urne après  $A_{n-1}$ . La probabilité d'extraire une blanche au  $n^{\text{ième}}$  tirage est égale au second membre de (3) où il faut remplacer  $p_{ik}^{(n)}$  par la valeur (2),  $P_{ai}$  ayant la valeur définie plus haut.

3. Le cas où  $f_1(n) = f_2(n) = 1$ ,  $g_1(n) = g_2(n) = 0$  (on remet la boule extraite avec une autre de même couleur) a été considéré par Markoff en 1907 <sup>(1)</sup>, le cas  $f_1(n) = f_2(n) = \text{const.}$ ,  $g_1(n) = g_2(n) = 0$  par Markoff <sup>(2)</sup> et par Eggenberger-Pólya <sup>(3)</sup> et le cas  $f_1(n) = 2^{n-2}(a+b)$ ,  $g_1(n) = 3 \cdot 2^{n-2}(a+b)$ ,  $f_2(n) = 5 \cdot 2^{n-3}(a+b)$ ,  $g_2(n) = 3 \cdot 2^{n-3}(a+b)$  par Onicescu-Mihoc <sup>(4)</sup>.

4. Dans le cas de la chaîne simple ( $n$  constant,  $p_{ik}$  indépendants de  $n$ ) la limite

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \frac{1}{n} (p_{ik} + P_{ik}^{(2)} + P_{ik}^{(3)} + \dots + P_{ik}^{(n)})$$

existe toujours <sup>(5)</sup>. On peut se demander si cette limite existe encore dans le cas général du n° 1. Sans résoudre cette question générale remarquons que, dans le problème considéré au n° 2, cette limite existe et qu'elle est égale à zéro quelles que soient  $i$  et  $k$ ; en effet,  $i$  et  $k$  ayant valeurs fixes, la suite  $P_{ik}^{(2)}, P_{ik}^{(3)}, \dots$  ne contient qu'un nombre fini de termes différents de zéro. Rappelons enfin que la limite existe dans le cas où tous les  $p_{ik}^{(n)}$  sont positifs et indépendants de  $n$  <sup>(6)</sup>.

TOPOLOGIE. — *Les recouvrements des espaces topologiques : espaces complets, espaces bicomacts.* Note <sup>(7)</sup> de M. ANDRÉ WEIL, présentée par M. Élie Cartan.

Soit  $E$  un ensemble fondamental; soit  $R$  une famille quelconque d'ensembles sur  $E$ ; je désignerai par  $A^R$  la réunion de tous les ensembles

<sup>(1)</sup> *Bull. de la Soc. phys. math. de Kasan*, 2<sup>e</sup> série, 13, 1907, p. 135.

<sup>(2)</sup> *Bull. de l'Ac. Imp. de Saint-Petersbourg*, 6<sup>e</sup> série, 11, 1917, p. 177.

<sup>(3)</sup> *Zeitschrift für angew. Math. u. Mech.*, 3, 1923, p. 279; *Comptes rendus*, 187, 1928, p. 870.

<sup>(4)</sup> *Bull. des Sc. math.*, 2<sup>e</sup> série, 59, 1935, p. 174.

<sup>(5)</sup> Voir FRÉCHET, *Annali della R. Scuola Norm. sup. di Pisa*, 2<sup>e</sup> série, 2, 1933, p. 131.

<sup>(6)</sup> Voir R. FORTET, *Comptes rendus*, 201, 1935, p. 184.

<sup>(7)</sup> Séance du 16 mars 1936.



de  $R$  qui ont au moins un élément commun avec le sous-ensemble  $A$  de  $E$ ; si  $A$  se réduit au seul élément  $p$ , on écrira  $p^R$  pour  $A^R$ ; on écrira  $A^{R'}$  pour l'ensemble  $(A^R)^{R'}$ . On dira qu'une famille  $R$  est *incluse* dans une famille  $R'$ , et l'on écrira  $R < R'$ , si l'on a  $p^R \subset p^{R'}$  quel que soit  $p$ ; on écrira  $R \ll R'$  si tout ensemble de  $R$  est contenu dans un ensemble de  $R'$ , ce qui entraîne évidemment que  $R < R'$ . Enfin on écrira  $R^2 < R'$  si  $p^{R^2} \subset p^{R'}$  quel que soit  $p$ .

Cela posé, supposons que  $E$  soit un espace topologique, c'est-à-dire un espace accessible au sens de Fréchet. On dira que la famille  $R$  est un *recouvrement* de  $E$  si, quel que soit  $p$ ,  $p^R$  contient un ensemble ouvert contenant  $p$ . Si  $R$  se compose d'ensembles ouverts, ou bien si  $R$  se compose d'ensembles fermés en nombre fini, il suffira pour cela que  $E$  soit la réunion des ensembles de  $R$ .

Soit  $C$  une famille de recouvrements  $R$ . On dira que  $C$  est une *classe régulière de recouvrements* si les axiomes suivants sont satisfaits :

I. *Quels que soient  $p$  et l'ensemble ouvert  $\Omega \supset p$ , il y a un  $R$  dans  $C$  tel que  $p^R \subset \Omega$ .*

II. *Quels que soient  $R$  et  $R'$  dans  $C$ , il y a  $R''$  dans  $C$  tel que l'on ait  $R'' < R$  et  $R'' < R'$ .*

III. *Quel que soit  $R$  dans  $C$ , il y a  $R'$  dans  $C$  tel que  $R'^2 < R$ .*

Dans un espace métrique, on satisfera à ces axiomes en prenant pour  $R$  la famille des sphères de rayon  $r$  et en donnant à  $r$  un ensemble de valeurs admettant le point d'accumulation 0; dans un groupe topologique, on prendra pour  $R$  la famille  $s\Omega$  déduite d'un même ensemble ouvert  $\Omega$  par toutes les translations à gauche, et l'on obtiendra  $C$  en prenant pour  $\Omega$  un système de voisinages de l'élément unité.

On peut d'ailleurs aussi se servir des classes régulières pour définir des topologies. Soit en effet  $E$  un ensemble fondamental quelconque; soit  $C$  une classe de familles  $R$  telles que  $E$  soit la réunion des ensembles de  $R$ , quelle que soit  $R$  dans  $C$ ; supposons de plus que  $C$  satisfasse aux axiomes II et III, et qu'à tout couple d'éléments  $p, q$  de  $E$  corresponde au moins un  $R$  de  $C$  tel qu'aucun ensemble de la famille  $R$  ne contienne à la fois  $p$  et  $q$ . Dans ces conditions, on pourra définir une topologie dans  $E$  en prenant pour voisinages de  $p$  tous les ensembles  $p^R$ : tous les axiomes des espaces topologiques sont satisfaits, et  $C$  est une classe régulière de recouvrements dans l'espace topologique ainsi défini.

Grâce à un raisonnement qui m'a été communiqué par Pontrjagin pour le cas des groupes, on démontre que tout espace qui possède une classe



régulière de recouvrements est complètement régulier, et est donc, d'après Tychonoff <sup>(1)</sup>, l'image homéomorphe d'un sous-ensemble d'un tore à un nombre convenable de dimensions ( $a$  étant un nombre cardinal quelconque, fini ou non, dénombrable ou non, le tore à  $a$  dimensions est le produit direct de  $a$  groupes clos à un paramètre; c'est un groupe bicomact). La réciproque est évidente.

Soit  $F$  une famille d'ensembles fermés; on dira qu'elle satisfait au critère de Cauchy, ou que c'est une *famille de Cauchy*, si 1° l'intersection d'ensembles  $F$  en nombre fini n'est jamais vide et 2° quel que soit  $R$  dans  $C$ , il y a un  $F$  de la famille tel que  $F \subset p^R$  pour tout  $p \in F$ . Deux familles  $F, F'$  sont équivalentes si les réunions d'un  $F$  et d'un  $F'$  forment une famille de Cauchy. Alors,  $E$  sera dit *complet* par rapport à  $C$  si toute famille de Cauchy est équivalente à une famille réduite à un point; sinon, on démontre qu'on peut, d'une manière et d'une seule, *compléter*  $E$  par adjonction de points correspondants aux classes de familles de Cauchy équivalentes <sup>(2)</sup>.

Un ensemble  $A$  est dit *relativement bicomact* par rapport à  $C$  si, quel que soit  $R$  dans  $C$ ,  $A$  peut être recouvert par des ensembles  $p^R$  en nombre fini. On a alors le théorème suivant (dont la démonstration repose sur le raisonnement de Pontrjagin mentionné ci-dessus).

*Pour que l'espace complet déduit de  $E$  au moyen de la classe régulière  $C$  soit bicomact, il faut et il suffit que  $E$  soit relativement bicomact par rapport à  $C$ .*

Observons pour terminer que sur les bicomacts, les classes régulières ont des propriétés particulièrement simples, qui justifient le rôle important joué par ces espaces dans la topologie moderne. Convenons en effet de dire que deux classes de recouvrement  $C, C'$  d'un espace  $E$  sont équivalentes si, quel que soit  $R$  dans  $C$ , il y a  $R'$  dans  $C'$  tel que  $R' \leq R$ , et inversement. Alors on démontre facilement que *sur un bicomact, toutes les classes régulières sont équivalentes : la classe de tous les recouvrements ouverts, et celle de tous les recouvrements ouverts finis sont régulières*. L'étude de cette dernière classe conduit directement à la théorie des spectres projectifs

<sup>(1)</sup> *Math. Ann.*, 102, 1930, p. 544.

<sup>(2)</sup> Pour le cas d'un espace linéaire, qui rentre dans la théorie exposée ici, puisque c'est un espace de groupe abélien d'un type particulier, cette notion (ainsi que la notion d'ensemble relativement bicomact) avait déjà été définie par von Neumann (*Trans. Am. Math. Soc.*, 37, 2935, p. 1). La notion de groupe complet, mais définie au moyen de suites, apparaît déjà chez van Dantzig (*Math. Ann.*, 107, 1932, p. 587).



d'Alexandroff et à l'extension qu'en a donnée Kurosh <sup>(1)</sup> pour les bicom-  
pacts non séparables.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Formules asymptotiques pour les polynômes  
de Jacobi et sur le développement suivant ces polynômes.* Note <sup>(2)</sup>  
de M. NIKOLA OBRECHKOFF, transmise par M. Émile Borel.

Les polynômes  $P_n^{(\alpha, \beta)}(x)$  de Jacobi sont définis par le développement

$$\frac{1}{\sqrt{\Delta}} (1-t+\sqrt{\Delta})^{-\alpha} (1+t+\sqrt{\Delta})^{-\beta} = \sum_{n=0}^{\infty} t^n P_n^{(\alpha, \beta)}(x) \\ (\Delta = 1 - 2xt + t^2, \alpha > -1, \beta > -1).$$

Je démontre la formule suivante :

I. Pour chaque valeur de  $\varphi$  entre 0 et  $\pi$ ,  $\alpha, \beta > -1$ , on a uniformément  
pour  $n$  et  $\varphi$

$$(1) \quad P_n^{(\alpha, \beta)}(\cos \varphi) = \frac{2c_n}{\pi \sqrt{2 \sin \varphi}} \left( \sin \frac{\varphi}{2} \right)^{-\alpha} \left( \cos \frac{\varphi}{2} \right)^{-\beta} \\ \times \left\{ \cos \left[ \varphi \left( n + \frac{\alpha + \beta + 1}{2} \right) - \frac{\pi}{2} \left( \alpha + \frac{1}{2} \right) \right] + O \left( \frac{1}{n \sin \varphi} \right) \right\},$$

où

$$\varepsilon_n = \frac{\Gamma\left(\frac{1}{2}\right) \Gamma(n + \alpha + \beta + 1)}{\Gamma\left(n + \alpha + \beta + \frac{3}{2}\right)} = O\left(\frac{1}{\sqrt{n}}\right).$$

Pour  $\varepsilon \leq \varphi \leq \pi - \varepsilon$ ,  $\varepsilon > 0$  étant fixé, on obtient la formule classique de  
Darboux. De (1) découle l'inégalité suivante :

II. Soit  $\lambda > 0$  un nombre fini,  $\alpha, \beta > -1$ . Pour chaque  $n$  et  $x$

$$(2) \quad -1 + \frac{\lambda}{n^2} \leq x \leq 1 - \frac{1}{n^2},$$

on a

$$(3) \quad |P_n^{(\alpha, \beta)}(x)| \leq M \frac{n^{-\frac{1}{2}}}{(1-x)^{\frac{\alpha}{2} + \frac{1}{4}} (1+x)^{\frac{\beta}{2} + \frac{1}{4}}},$$

où  $M$  est une constante indépendante de  $n$  et  $x$ .

<sup>(1)</sup> *Compos. Math.*, 2, 1935, p. 471.

<sup>(2)</sup> Séance du 16 mars 1936.



Dans le cas  $\beta \geq -1/2$  l'intervalle (2) peut être remplacé par

$$-1 < x \leq 1 - \frac{\lambda}{x^2}.$$

Si  $\alpha, \beta \geq -1/2$ , l'inégalité (3) est valable dans l'intervalle  $-1 < x < 1$ . Dans ce cas elle a été démontrée par M. H. Rau <sup>(1)</sup> à la suite des recherches de M. Kogbetliantz.

Soit maintenant  $f(x)$  une fonction définie pour  $-1 \leq x \leq 1$  et telle que l'intégrale

$$(4) \quad \int_{-1}^1 (1-x)^\alpha (1+x)^\beta f(x) dx$$

existe. La série correspondante de Jacobi est la suivante :

$$(5) \quad f(x) \sim \frac{2n + \alpha + \beta + 1}{2^{\alpha+\beta+1}} \frac{\Gamma(n+1) \Gamma(n+\alpha+\beta+1)}{\Gamma(n+\alpha+1) \Gamma(n+\beta+1)} \\ \times P_n^{(\alpha, \beta)}(x) \int_{-1}^1 f(t) (1-t)^\alpha (1+t)^\beta P_n^{(\alpha, \beta)}(t) dt.$$

Je démontre pour la série (5) les théorèmes suivants :

III. Soit  $\alpha < -1/2$  et supposons que l'intégrale

$$\int_{-1}^a |f(x)| \frac{dx}{(1+x)^{\frac{1-\gamma}{2}}} \quad (1 > a > -1)$$

est convergente, où  $\gamma$  est un nombre  $> -1$ , qui satisfait aux conditions  $\gamma < 2\beta + 1$ ,  $\gamma \leq \beta - \alpha$  si  $\beta > -1/2$  et  $\gamma < 2\beta + 1$  si  $\beta \leq -1/2$ . Supposons encore qu'il existe une constante  $A$  telle que l'on ait

$$\int_0^h |f(\cos \varphi) - A| d\varphi = o(h) \quad (h \rightarrow 0).$$

La série (5) est convergente pour  $x \equiv 1$  avec la somme  $A$ .

IV. Soit  $k$  un nombre arbitraire,  $0 < k < 1$ . Supposons dans le cas  $\alpha, \beta \geq -1/2$  que l'intégrale

$$\int_{-1}^1 (1-x)^{\frac{\alpha+k}{2}-\frac{1}{4}} (1+x)^{\frac{\beta+k}{2}-\frac{1}{4}} f(x) dx$$

est absolument convergente. Dans le cas  $k \geq \alpha + 1/2$  on suppose de plus que

<sup>(1)</sup> Journal für die reine und angew. Mathematik, 161, 1929, p. 237-254.



l'intégrale

$$\int_b^1 (1-x)^\alpha f(x) dx \quad (-1 < b \leq 1)$$

est absolument convergente, et analogiquement pour  $k \geq \beta + 1/2$ . Alors, si la fonction  $f(x)$  est continue pour  $x = x_0$ , la série (5) est sommable  $(C, k)$  pour  $x = x_0$  avec la somme  $f(x_0)$ .

Pour  $\alpha = \beta = 0$  on obtient les résultats de M. Gronwall <sup>(1)</sup> et pour  $\alpha = \beta = \lambda - 1/2$ ,  $0 < k < 1$ , le théorème de M. Kogbetliantz <sup>(2)</sup>.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — Calcul des variations dans les espaces distanciés généraux. Note <sup>(3)</sup> de M. KARL MENGER, présentée par M. Élie Cartan.

Nous appelons *espace à distances réelles* un ensemble A tel qu'à tout couple ordonné d'éléments (de *points*) de A corresponde un nombre  $d(p, q)$  assujéti à la seule condition  $d(p, p) = 0$ . L'espace A est dit *triangulaire au point p* lorsque pour tout couple de points  $q, r$  de A on a

$$d(p, q) + d(q, r) \geq d(p, r).$$

Soit D un espace distancié au sens de M. Fréchet, c'est-à-dire un espace triangulaire en tout point  $p$  et tel de plus que

$$d(p, q) = d(q, p) > 0 \quad \text{si } p \neq q.$$

Supposons donné pour chaque point  $p$  de A et pour tout couple de points distincts  $q$  et  $r$  de A <sup>(4)</sup> un nombre réel  $f(p; q, r)$ . Nous posons

$$qr = f(q; q, r) d(q, r) \quad \text{si } q \neq r \quad \text{et} \quad qq = 0.$$

Nous appelons  $D(f)$  l'espace à distances réelles obtenu à partir de D en prenant  $qr$  comme distance. Par *espace tangent* à  $D(f)$  au point  $p$  nous entendons l'espace à distances réelles  $D_p(f)$  obtenu à partir de  $D(f)$  en prenant comme distance le nombre

$$d_p(q, r) = f(p; q, r) d(q, r) \quad \text{pour } q \neq r \quad \text{et} \quad d_p(q, q) = 0.$$

<sup>(1)</sup> *Mathematische Annalen*, 75, 1914, p. 321-375.

<sup>(2)</sup> *Bulletin de la Société mathématique de France*, 51, 1923, p. 244-295.

<sup>(3)</sup> Séance du 16 mars 1936.

<sup>(4)</sup> Il suffirait de dire : pour tout couple  $q, r$  ( $\neq q$ ) d'un voisinage de  $p$ .

Évidemment on a  $d_q(q, r) = qr$ . Nous désignerons,  $\rho$  étant un nombre  $> 0$ , par  $\sigma(p, \rho)$  la borne supérieure des nombres  $|f(p; q, r) - f(p'; q, r)|$  pour tous les points  $p', q, r (\neq q)$  dont la distance à  $p$  est  $< \rho$ . Nous appelons

$$\sigma(p) = \lim_{\rho=0} \sigma(p, \rho)$$

*variation de  $f$  au point  $p$ .*

Soit  $p$  un polygone  $\subset D$ , c'est-à-dire un sous-ensemble fini ordonné  $\{p_1, p_2, \dots, p_n\}$  de  $D$ . (Si  $p_1 = p_n$  le polygone est dit fermé.) Nous posons

$$l(P) = \sum d(p_i, p_{i+1}), \quad l(P, f) = \sum p_i p_{i+1}, \quad l_p(P, f) = \sum d_p(p_i, p_{i+1}).$$

Nous désignons par  $\tau(p)$  la borne supérieure (finie ou infinie) des nombres  $\tau$  pour lesquels il existe un polygone  $P = \{p_0, p_1, \dots, p_n = q\}$  avec  $p_0 = p$  tel que  $pq - l_p(P, f) \geq \tau |pq|$ . Il est clair que l'on a  $\tau(p) > 0$  pour tout point  $p$ , car  $l_p(P, f) = pq$  pour  $P = \{p, q\}$ . Nous disons que  $p$  est *régulier* lorsque  $\tau(p) = 0$ . Pour que  $p$  soit régulier il faut et il suffit que l'espace tangent  $D_p(f)$  soit triangulaire au point  $p$ .

Par courbe  $C$  de l'espace  $D$ , nous entendons une représentation continue particulière d'un intervalle fermé  $[a, b]$  sur un sous-ensemble de  $D$ ; par sous-polygone de  $C$  l'image (par la même représentation) ordonnée  $\{p(t_1), p(t_2), \dots, p(t_n)\}$  d'un ensemble ordonné fini de nombres  $a = t_1 < t_2 < \dots < t_n = b$ . Le plus grand des nombres  $t_{i+1} - t_i$  sera désigné par  $v_c(P)$ . Une suite de sous-polygones  $P_1, P_2, \dots$  de  $C$  telle qu'on ait  $\lim v_c(P_k) = 0$ , sera appelée suite distinguée. Comme distance  $\delta(\varphi, \varphi')$  des courbes  $C$  et  $C'$  correspondant respectivement aux intervalles  $[a, b]$  et  $[a', b']$ , nous prenons la borne inférieure des nombres  $\delta$  pour lesquels il existe une transformation biunivoque et continue  $t' = \varphi(t)$ ,  $a \leq t \leq b$  avec  $a' = \varphi(a)$  et  $b' = \varphi(b)$  réalisant  $d(p, p') \leq \delta$  pour chaque  $t$  de  $[a, b]$ , où  $p$  désigne le point de  $C$  correspondant à  $t$  et  $p'$  le point de  $C'$  correspondant à  $t' = \varphi(t)$ . On a  $\delta(C, C') = 0$  dans le cas, et dans le cas seulement où il existe une transformation  $t' = \varphi(t)$  telle que  $p$  et  $p'$  soient identiques.

Faisons maintenant les hypothèses suivantes sur la fonction  $f$ : 1°  $f$  est bornée sous chaque sous-ensemble borné de  $D$ ; 2° pour toute courbe  $C$  et pour tout nombre  $\sigma > 0$  l'ensemble des points  $p$  de  $C$  tels que  $\sigma(p) > \sigma$  est de mesure linéaire nulle au sens étroit (c'est-à-dire peut être couvert par un nombre fini de sphères dont la somme des diamètres est arbitrairement petite); 3° pour toute courbe  $C$  et pour tout nombre  $\tau > 0$  l'ensemble des points  $p$  de  $C$  tels que  $\tau(p) > \tau$  est de mesure linéaire nulle au sens étroit; 4°  $p$  décrivant une courbe  $C$ , l'ensemble des nombres  $\tau(p)$  est borné; 5° si  $\sigma(p) > 0$ , il existe



un voisinage  $V$  de  $p$  tel qu'on ait  $l(P, f) \geq 0$  pour chaque polygone fermé  $P$  contenu en  $V$ . Alors on démontre le théorème suivant :

Étant donné une courbe  $C$  de longueur finie et une suite distinguée de sous-polygones  $P_1, P_2, \dots$  de  $C$ , les nombres  $l(P_1, f), l(P_2, f), \dots$  convergent vers une limite finie ou infinie qui est la même pour toutes les suites distinguées de sous-polygones de  $C$  et qui sera désignée par  $l(C, f)$ . Pour tout nombre  $\Lambda$  donné, la fonctionnelle  $l(C, f)$  est semi-continue inférieurement sur l'ensemble des courbes de longueur  $\leq \Lambda$ . À l'aide d'un théorème du calcul fonctionnel <sup>(1)</sup>, on déduit de ce résultat immédiatement un théorème extrêmement général sur l'existence d'une courbe  $C$  pour laquelle la fonctionnelle  $l(C, f)$  atteint son minimum.

La théorie esquissée s'applique en particulier au cas d'un espace à directions  $(D, \Theta)$ . Par là nous entendons un espace distancié  $D$  où l'on a réalisé une application des couples ordonnés de ses points  $q, r (\neq q)$  sur les éléments  $\mathfrak{Z}_{qr}$  d'un ensemble  $\Theta$ . La fonction  $f(p; q, r)$  sera dite *fonction des éléments linéaires*  $p, \mathfrak{Z}$  de  $(D, \Theta)$  lorsque  $\mathfrak{Z}_{qr} = \mathfrak{Z}_{q'r'}$  implique

$$f(p; q, r) = f(p; q', r')$$

pour tous les points  $p, q, r (\neq q), q', r' (\neq q')$ . Elle sera dite *complète* si étant définie pour les éléments linéaires  $(p, \mathfrak{Z})$  et  $(p', \mathfrak{Z}')$ , elle l'est de même pour  $(p, \mathfrak{Z}')$  et  $(p', \mathfrak{Z})$  <sup>(2)</sup>. Ce cas comprend les fonctions de point et de direction d'un espace vectoriel distancié, en particulier d'un espace euclidien à un nombre de dimensions quelconque et d'un espace hilbertien.

Cette théorie semble destinée à réunir, en les généralisant, plusieurs résultats dus à la méthode des fonctions réelles de M. Tonelli d'une part et des recherches du calcul des variations géométrique, comprenant une partie de la théorie des espaces de Finsler, d'autre part. Dans le cas d'une fonction  $f(p, \mathfrak{Z})$  positive, continue et régulière dans un espace euclidien, une méthode semblable a été développée par M. Bouligand.

<sup>(1)</sup> Mentionné dans les *Comptes rendus*, 201, 1935, p. 706.

<sup>(2)</sup> On pourrait excepter un ensemble de points  $p$  appartenant à ce que nous appellerons *frontière métrique* de l'espace  $D$ .



ÉQUATIONS AUX DÉRIVÉES PARTIELLES. — *Sur le problème de Cauchy pour un système d'équations aux dérivées partielles dans le domaine réel.* Note de M. I. PETROWSKY, présentée par M. Élie Cartan.

Nous considérons les systèmes de la forme

$$(1) \quad \frac{\partial^{n_i} u_i}{\partial t^{n_i}} = F_i \quad (i = 1, \dots, N),$$

toutes les variables étant réelles, les  $F_i$  dépendant des variables  $t, x_1, \dots, x_n, u_1, \dots, u_N$  ainsi que des

$$\frac{\partial^{k_0+k_1+\dots+k_n} u_j}{\partial t^{k_0} \partial x_1^{k_1} \dots \partial x_n^{k_n}} \quad \left( j = 1, \dots, N; \sum_{s=0}^n k_s \leq n_j; k_s \geq 0; k_0 < n_j; n_j > 0 \right).$$

Suivant une idée de M. J. Hadamard <sup>(1)</sup>, nous dirons que le problème de Cauchy pour le système (1) est *correctement posé* dans un certain domaine  $\mathcal{G}$  adjacent à l'hyperplan  $t = 0$  aux données initiales  $\varphi_i^{(j)}(x_1, \dots, x_n)$  ( $i = 1, \dots, N; j = 1, \dots, n_i - 1$ ) ( $\varphi_i^{(j)}$  étant continues avec leurs dérivées partielles jusqu'à un certain ordre  $L$ ), si les conditions suivantes sont remplies :

1° Il existe dans le domaine  $\mathcal{G}$  une solution et une seule du problème de Cauchy pour le système (1) et pour toutes les fonctions  $\bar{\varphi}_i^{(j)}$  qui avec toutes leurs dérivées partielles jusqu'à l'ordre  $L$  diffèrent des  $\varphi_i^{(j)}$  et de leurs dérivées correspondantes au plus d'une constante  $c > 0$ .

2° Cette solution dépend d'une manière continue des fonctions initiales et d'un nombre fini de leurs dérivées.

Je démontre que le problème de Cauchy est correctement posé pour le système (1) dans un domaine  $\mathcal{G}' \subset \mathcal{G}$ , les données initiales étant toutes nulles, si dans le domaine  $\mathcal{G}$  pour tous les  $u_j$  qui, avec toutes leur dérivées dont dépendent les  $F_i$ , ne dépassent pas en valeurs absolues une certaine constante  $c_i > 0$ , les conditions suivantes sont remplies :

1° Les fonctions  $F_i$  admettent des dérivées partielles jusqu'à l'ordre  $6n + 4$  par rapport à tous leurs arguments.

(1) *Le problème de Cauchy*, Paris, 1932.

2° Pour des nombres réels arbitraires  $\alpha_1, \dots, \alpha_n$   $\left( \sum_{s=0}^n \alpha_s^2 = 1 \right)$ , la matrice

$$\left\| \sum_{\{k_0, k_1, \dots, k_n\}} \frac{\partial F_l}{\partial t^{k_0} \partial x_1^{k_1} \dots \partial x_n^{k_n}} \lambda^{k_0} \alpha_1^{k_1} \dots \alpha_n^{k_n} \right\| - \left\| \begin{matrix} \lambda^{n_1} & & \\ & \lambda^n & \\ & & \ddots \\ & & & \lambda^{n_n} \end{matrix} \right\|$$

$$\sum_{s=0}^n k_s = n_j$$

est de la forme

$$\left\| \begin{matrix} M_1 & & & \\ & \ddots & & \\ & & M_2 & \\ & & & \ddots \\ & & & & M_c \end{matrix} \right\|$$

où tous les éléments qui ne sont renfermés dans aucun des carrés  $M_k$  sont identiquement nuls; les racines ( $\lambda$ ) des déterminants de toutes les matrices  $M_k$  sont toujours réelles et la différence de deux racines quelconques d'une même matrice surpasse en valeur absolue une certaine constante  $\delta > 0$  <sup>(1)</sup>.

Dans la démonstration j'ai utilisé essentiellement les évaluations des intégrales de la somme des carrés des solutions et de leur dérivées pour des systèmes approximatifs, ainsi que l'on fait MM. Courant, Friedrichs et Lewy <sup>(2)</sup>, et plus tard M. Schauder <sup>(3)</sup>.

D'autre part, on peut démontrer pour le système linéaire

$$\frac{\partial^{n_i} u_i}{\partial t^{n_i}} = \sum_{j, k_0, k_1, \dots, k_n} a_{ij}^{(k_0, k_1, \dots, k_n)}(t) \frac{\partial^{k_0+k_1+\dots+k_n} u_j}{\partial t^{k_0} \partial x_1^{k_1} \dots \partial x_n^{k_n}} + f_i(t, x_1, \dots, x_n)$$

$$\left( i, j = 1, \dots, N; \sum_{s=0}^n k_s \leq n_j; k_s \geq 0; k_0 < n_j; n_j > 0 \right).$$

<sup>(1)</sup> Pour le cas d'un système linéaire

$$\frac{\partial u_i}{\partial t} = \sum_{j, k} a_{ij}^{(k)} \frac{\partial u_j}{\partial x_k} + \sum_j b_{ij} u_j + f_i$$

où  $a_{ij}^{(k)} = a_{ji}^{(k)}$ , ce théorème a été démontré récemment par M. G. Chworostin.

<sup>(2)</sup> *Math. Annalen*, 100, 1929, p. 58-67.

<sup>(3)</sup> *Fundamenta Mathematicae*, 24, p. 213-246.



dont les coefficients ne dépendent que de  $t$ , le théorème suivant : Si, pour  $t = 0$  et pour un système au moins de nombre réels  $\alpha_j$ , le déterminant de l'une des matrices  $M_k$  admet une racine complexe, le problème de Cauchy n'est pas correctement posé.

Dans le cas, où les déterminants des matrices  $M_k$  pour des nombres arbitraires réels  $\alpha_s$  ( $\sum \alpha_s^2 = 1$ ) admettent des racines réelles, tandis que certaines de celles-ci sont égales, on peut donner des exemples, dans lesquels le problème de Cauchy n'est pas correctement posé.

THÉORIE DES GROUPES. — *Un schéma unifiant la théorie des groupes abstraits avec la théorie des groupes infinitésimaux de Lie.* Note de M. **PIERRE RACHEVSKY**, présentée par M. Élie Cartan.

1. Il est connu que, malgré une différence apparemment essentielle entre la théorie des groupes abstraits et la théorie des groupes infinitésimaux de Lie, les notions et les théorèmes de ces deux théories sont souvent analogues en leur développement. En effet ces deux théories peuvent être considérées comme cas particuliers d'une théorie plus générale des *groupes renforcés*.

2. Nous appelons *groupe renforcé* tout groupe pour lequel une loi supplémentaire de composition est établie qui fait correspondre univoquement à tout couple d'éléments  $a, b$  (donnés dans un ordre déterminé) un troisième élément que nous désignerons par  $(a, b)$ ; cette loi de composition doit satisfaire aux conditions

$$(1) \quad (a, b) \cdot (b, a) = e \quad (e \text{ unité du groupe})$$

$$(2) \quad (a, b) \cdot b \cdot (a, c) \cdot c = (a, bc) \cdot bc.$$

Conséquence

$$(3) \quad (a, e) = e.$$

3. *Cas particuliers.* — 1°  $(a, b) = ab a^{-1} b^{-1}$ . Dans ce cas la loi supplémentaire de composition dérive de la loi fondamentale et ne mène à aucune conséquence nouvelle; 2° l'espace des transformations infinitésimales (opérateurs) d'un groupe de Lie est un groupe abélien dont l'addition

$$Z = X + Y$$

est l'opération fondamentale; introduisons, comme opération supplémen-

taire, la parenthèse de Poisson

$$(XY) = XY - YX.$$

Les conditions 1°, 2° sont évidemment remplies, donc les notions et les théorèmes établis pour les groupes renforcés valent en particulier pour les groupes abstraits et pour ceux de Lie.

4. Nous appelons *sous-groupe* d'un groupe renforcé un ensemble de ses éléments fermé par rapport aux deux lois de composition; il est évident que c'est un groupe renforcé.

Un sous-groupe est dit *invariant* si,  $a$  étant un élément de ce sous-groupe et  $b$  un élément quelconque du groupe,  $aba^{-1}b^{-1}$  et  $(a, b)$  appartiennent à ce sous-groupe. Le groupe-quotient d'un sous-groupe invariant se définit de la façon habituelle. On voit sans peine qu'il est aussi un groupe renforcé, car, étant donné les classes auxquelles les éléments  $a, b$  appartiennent, la classe de  $(a, b)$  est bien déterminée.

Nous dirons que les éléments  $a, b$ , sont commutatifs, si

$$aba^{-1}b^{-1} = e, \quad (a, b) = e.$$

Alors les notions d'un groupe abélien, du centre d'un groupe, du produit direct des groupes se définissent comme d'habitude.

Pour les groupes renforcés les théorèmes de Jordan-Hölder et de Remak ont lieu (leurs énoncés étant analogues aux usuels).

5. Les théorèmes de Jordan-Hölder et de Remak valent toujours si les sous-groupes qui figurent dans leurs énoncés appartiennent à un système S. Nous entendons par système S tout système de sous-ensembles du groupe contenant la partie commune et le produit de deux ensembles quelconques de ce système (un produit de deux ensembles est l'ensemble de tous les produits, au sens de l'opération fondamentale, d'un élément du premier ensemble par un élément du second).

Les ensembles fermés relativement à un domaine donné d'homomorphismes (opérateurs) du groupe forment en particulier un système S.

En considérant un groupe de Lie comme un groupe renforcé, nous envisagerons le système S formé de tous les ensembles de transformations infinitésimales qui sont fermés par rapport à la multiplication par un nombre. Les théorèmes sur les groupes renforcés se transforment alors en théorèmes de la théorie des groupes infinitésimaux de Lie.



MÉCANIQUE. — *Sur les petits mouvements d'un système soumis à des forces gyroscopiques.* Note <sup>(1)</sup> de M. F.-H. VAN DEN DUNGEN, transmise par M. Émile Borel.

1. Les mouvements d'un système linéaire soumis à des forces gyroscopiques échappent aux propriétés qui découlent du *principe de la moindre sollicitation* sous la forme dont il a été fait mention dans notre Note du 27 janvier 1936. Nous allons montrer quelle forme il convient de donner à ce principe pour retrouver des propriétés similaires.

2. *Mouvement forcé.* — Soit à chercher un système d'intégrales particulières du système d'équations

$$(1) \quad \sum_j m_{ij} \frac{d^2 y_j}{dt^2} + \sum_j g_{ij} \frac{dy_j}{dt} + \sum_j c_{ij} y_j = F_i e^{\alpha t},$$

où nous supposons que

$$(2) \quad m_{ij} = m_{ji}, \quad g_{ij} = -g_{ji}, \quad c_{ij} = c_{ji}$$

dans le cas où un seul second membre n'est pas nul,  $F_h$  par exemple. Il nous suffit de résoudre le système algébrique

$$(3) \quad \sum_j (m_{ij} \alpha^2 + g_{ij} \alpha + c_{ij}) y_j = F_i,$$

qui admet pour système adjoint

$$(4) \quad \sum_j (m_{ji} \alpha^2 + g_{ji} \alpha + c_{ji}) z_j = F_i.$$

Or, si nous posons

$$(5) \quad \left\{ \begin{aligned} T(y, z) &= \frac{1}{2} \sum_i \sum_j m_{ij} z_i y_j, & A(y, z) &= \frac{1}{2} \sum_i \sum_j c_{ij} z_i y_j, \\ G(y, z) &= \frac{1}{2} \sum_i \sum_j g_{ij} z_i y_j, \end{aligned} \right.$$

nous obtenons l'identité

$$(6) \quad A(y, z) + \alpha G(y, z) + \alpha^2 T(y, z) = \frac{1}{4} F_h (y_h + z_h).$$

---

(<sup>1</sup>) Séance du 9 mars 1936.

Si nous choisissons *à priori* les valeurs de  $y_h$  et  $z_h$ , nous calculerons au moyen de (6),  $F_h$  en fonction des valeurs attribuées à  $y_i$  et  $z_i$ ; les variations de  $F_h$ , défini par (6), sont nulles pour les valeurs exactes de  $y_i$  et  $z_i$ , c'est-à-dire que l'on a

$$(7) \quad \partial_y F_h = 0, \quad \partial_z F_h = 0,$$

l'indice des deltas désignant les variables par rapport auxquelles il convient de prendre les variations partielles. Les conditions (7) constituent l'extension, au cas des forces gyroscopiques, de notre principe de la moindre sollicitation.

3. *Mouvements propres.* — Rendons les équations homogènes en annulant  $F_h$ ; les nombres fondamentaux  $\alpha$  sont les mêmes pour les systèmes (3) et (4), ils sont deux à deux égaux et de signe contraire; si à  $\alpha$  correspond la fonction fondamentale  $y_i$ , on peut faire correspondre à  $-\alpha$  une fonction fondamentale  $z_i$  égale à  $y_i$ . Comme on a l'identité

$$(8) \quad A(y, z) + \alpha G(y, z) + \alpha^2 T(y, z) = 0,$$

on possède une équation du second degré en  $\alpha$  dont une racine tend vers un nombre fondamental si  $y_i$  et  $z_i$  tendent vers les valeurs exactes des fonctions fondamentales associées à  $\alpha$ ; pour ces valeurs, les variations partielles de cette racine sont nulles, à savoir,

$$(9) \quad \partial_y \alpha = 0, \quad \partial_z \alpha = 0.$$

Telle est l'extension au cas où les forces gyroscopiques entrent en jeu, d'une proposition de Lord Rayleigh, établie pour les systèmes conservatifs sans forces gyroscopiques.

4. *Observations.* — La méthode précédente s'étend au cas de coefficients  $m_{ij}$ ,  $g_{ij}$ ,  $c_{ij}$  dissymétriques d'une façon quelconque, comme on le vérifie aisément.

Alors que le système (1) est son propre adjoint, il n'en est pas de même du système (3); au contraire, si les coefficients  $g_{ij}$  sont symétriques (forces de viscosité), le système (3) est son propre adjoint, mais il n'en est plus de même du système (1); toutes les difficultés qui peuvent apparaître dans les résolutions, reposent au fond sur cette remarque.



CHRONOMÉTRIE. — *Sur un chronographe piézoélectrique.*

Note (1) de M. **EDGAR-PIERRE TAWIL**, présentée par M. Ernest Esclangon.

Tout milieu cristallin soumis à une déformation voit ses propriétés optiques modifiées. Il se produit notamment une biréfringence accidentelle qu'il est facile de mettre en évidence, en lumière polarisée. Si le cristal est déjà biréfringent ou s'il est doué du pouvoir rotatoire, on peut, par des moyens appropriés, établir une compensation. J'ai signalé (2) qu'un cristal piézoélectrique en vibrations, quels que soient du reste la nature du cristal, son mode de vibrations et la façon dont celles-ci sont entretenues, subit une modification dans ses propriétés optiques, du fait des déformations qu'entraînent ses vibrations mécaniques. J'ai songé à utiliser cette propriété intéressante pour la constitution d'un chronographe de haute fréquence.

Soit un parallépipède de quartz taillé suivant la méthode utilisée pour établir un résonateur piézoélectrique. Deux de ses faces seront normales à l'axe optique, deux autres à un axe électrique. Soumettons-le à des vibrations longitudinales entretenues électriquement par résonance. L'examen se fera par exemple dans une direction normale à l'axe optique, direction dans laquelle la lame est biréfringente.

Soit maintenant un faisceau de radiations (lumière monochromatique ou autre), un polariseur rectiligne, la lame de quartz piézoélectrique (dont l'axe sera incliné à  $45^\circ$  sur la section principale du polariseur) une deuxième lame de quartz croisée avec la première, destinée à compenser la biréfringence et enfin un analyseur à l'extinction. Grâce à la lame compensatrice le champ est obscur. Si l'on vient à faire vibrer la lame piézoélectrique, il se produira aux régions nodales une biréfringence accidentelle intermittente et, une partie de l'énergie lumineuse, dont la valeur sera fonction de l'amplitude des vibrations, traversera l'analyseur. Cette énergie est considérable car les efforts auxquels est soumis le cristal, grâce à la résonance, peuvent atteindre des valeurs dépassant facilement sa limite d'élasticité. La biréfringence est une fonction sinusoïdale du temps de même période que la vibration mécanique qui lui donne naissance. On aura donc à la sortie de l'analyseur une succession d'éclairs avec la même fréquence. Examinés au miroir tournant, on les aperçoit très distinctement sous la

---

(1) Séance du 9 mars 1936.

(2) *Comptes rendus*, 183, 1926, p. 1099.

forme de zones alternativement claires et obscures nettement délimitées. Pour enregistrer le phénomène il suffit de reprendre le faisceau lumineux à la sortie de l'analyseur et de le concentrer sur une pellicule sensible en mouvement de translation.

On sait que le cristal piézoélectrique peut vibrer à des fréquences extrêmement élevées atteignant facilement plusieurs millions de périodes secondes et qu'il constitue à l'heure actuelle l'étalon par excellence des fréquences radioélectriques. La détermination de sa fréquence se fait couramment avec une approximation supérieure au millionième en se mettant dans de bonnes conditions. Le chronographe que je présente comporte à la fois l'avantage d'une grande subdivision de la seconde et celui de son enregistrement avec une haute précision sans aucun intermédiaire matériel. Sans précautions spéciales particulières au point de vue thermique ou électrique, on peut déjà tabler sur une stabilité pour le moins égale à celle des meilleurs diapasons. La basse fréquence des diapasons nécessite pour l'analyse de phénomènes de courte durée, le recours à l'interpolation. Les relevés et les calculs longs et pénibles qu'elle nécessite ne compensent pas toujours le résultat qui est souvent sujet à caution. Le chronographe piézoélectrique subdivise ainsi la seconde en très courts intervalles, et cette subdivision directement accessible à la lecture n'a pour limite pratique que la vitesse de translation du film et sa sensibilité. En ce qui concerne le déplacement linéaire, des vitesses de 100 m/sec sont d'un emploi courant. On pourrait employer les rotors mus par l'air comprimé imaginés par MM. Henriot et Huguenard ou le miroir tournant. Mais une vitesse de 100<sup>m</sup> permet déjà l'inscription très lisible de 200000 alternances secondes à raison de deux par millimètre, et il ne semble pas qu'il y ait intérêt à les espacer davantage.

J'ai pu enregistrer, avec des moyens de fortune, sur film cinématographique Superchrome, les alternances d'un cristal vibrant à 50000 périodes. L'intervalle de temps correspondant à deux points successifs inscrits sur le film était donc égal à  $1/100000^e$  de seconde. Dans les premiers enregistrements, j'ai utilisé comme source lumineuse une lampe à arc, mais une simple lampe à incandescence m'a fourni des inscriptions encore très lisibles.

Indépendamment du sujet traité, on peut signaler que la mesure à l'aide d'une cellule photoélectrique de l'intensité de la lumière recueillie à l'analyseur peut permettre de déterminer l'amplitude des vibrations d'un cristal piézoélectrique.



CALCUL MÉCANIQUE ET NOMOGRAPHIQUE. — *Sur le calcul de transformations linéaires, rencontrées en Astronomie, par l'emploi combiné de la machine et du procédé des bandes mobiles.* Note de M. E. DE LA VILLE-MARQUÉ, présentée par M. Maurice d'Ocagne.

Dans le problème des corrections d'orbites par la méthode de M. Banachiewicz <sup>(1)</sup>, les formes linéaires se présentent pour faire les changements de coordonnées, établir, puis résoudre les équations différentielles de condition. Si 3 décimales suffisent, nous employons l'abaque transparent tournant à marques mobiles ; s'il en faut 7 ou 8, le procédé des *bandes mobiles*, destiné à guider le calcul à la machine nous semble pratique.

Le principe est celui de M. d'Ocagne : « la seule relation précise de position qui puisse être jugée à vue est le contact de deux éléments, au sens large du mot » <sup>(2)</sup>.

EXEMPLES : *a. Substitutions linéaires.* — Pour multiplier deux tableaux (cracoviens), on met chaque tableau sur une seule colonne (ou bande) formée par les colonnes (ou sections) mises à la file. Les éléments de la diagonale principale sont pointés et deviennent les chefs de section. On fait défiler, à contre-bord verticalement, les bandes. Quand deux sections se font face, on fait, en cracovien, le produit des éléments : on l'inscrit en face du chef de section.

Si les *substitutions* sont *orthogonales*, les cracoviens sont *rotationnels* : deux bandes successives (cracoviens mis sur une seule colonne) ont une disposition inversée, se lisant de bas en haut, ou de haut en bas, pour un angle et un côté successifs  $\cos, \sin, 0/-\sin, \cos, 0/0, 0, 1$ .

*b. Les équations* de condition *surabondantes* se ramènent, de même, au chiffre normal, par la méthode des moindres carrés.

*c. La résolution* des équations se fait par *éliminations successives*. Un premier carton porte, sur une colonne, les coefficients de la première inconnue ; le  $p^{\text{ième}}$  carton, les coefficients de la  $p^{\text{ième}}$  inconnue et  $p-1$  colonnes vides. On fait glisser verticalement le carton 1 le long des cartons 2, 3, 4. On inscrit les mineurs dans la première colonne vide. On recommence avec le second carton. A la fin, on n'a que deux nombres, et, par division, l'inconnue.

<sup>(1)</sup> *Cracow Reprint* 1, Circ. 17, B. A. 7, 1931, p. 1.

<sup>(2)</sup> *Traité de Nomographie*, 1<sup>re</sup> édition, p. 391 ; 2<sup>e</sup> édition, p. 430.

*d. Développement d'un déterminant.* — C'est la somme de produits (cf. *a*). S'il est du quatrième ordre, soit O, T, E, A les quatre colonnes. Par permutation, on forme deux autres déterminants ayant pour colonnes O, EAT et O, ATE. Si M, N, P, Q sont les mineurs, le résultat est  $\Sigma (MN + PQ)$ , par multiplication en croix des mineurs.

Chaque colonne est inscrite sur une bande ; chaque bande désignée par une lettre. La combinaison correcte (ici, TEA, ATE, EAT) a seule un sens dans la langue employée. Pas de retranscription.

**AÉRODYNAMIQUE.** — *Étude de certaines discontinuités dans la détermination expérimentale des polaires d'ailes.* Note<sup>(1)</sup> de M. L. SACKMANN, présentée par M. Henri Villat.

Je poursuis depuis quelques mois l'étude expérimentale de maquettes d'ailes d'avion en ayant surtout pour but de contrôler une balance aérodynamique que je viens de mettre au point.

Le principe de cette balance permet de mettre en évidence des particularités qu'une méthode de zéro serait incapable de déceler. C'est ainsi que j'ai été amené à étudier certaines discontinuités dans le tracé des polaires. J'ai appris tout récemment que M. Lafay avait de son côté observé un phénomène analogue<sup>(2)</sup>. Je pense cependant que la présente Note ne sera pas inutile, car tout en confirmant les résultats de M. Lafay, elle y apporte quelques précisions.

En déterminant sans précautions particulières la polaire d'une aile, on trouve d'abord la partie ascendante normale  $C_0$ , puis, après avoir atteint le maximum de portance, les qualités de l'aile diminuent brusquement et la polaire se continue par la branche  $C_E$ . (cf. figure, courbe en trait plein.)

Il existe une incidence bien déterminée  $I$  à laquelle correspondent deux points de la polaire  $P_0$  et  $P_E$ . Notre balance donne de façon directe l'inverse de la finesse de l'aile, soit  $\tan \theta = C_x / C_z$ , si bien que pour la valeur critique  $I$  l'aile fait de véritables bonds dans le courant d'air, l'angle  $\theta$  passant alternativement de la valeur  $\theta_0$  à la valeur  $\theta_E$ . La valeur critique  $I$  est parfaitement déterminée pour un profil donné et est

(<sup>1</sup>) Séance du 9 mars 1936.

(<sup>2</sup>) A. LAFAY, *Publications scientifiques et techniques du Ministère de l'air*, 9, 1935,

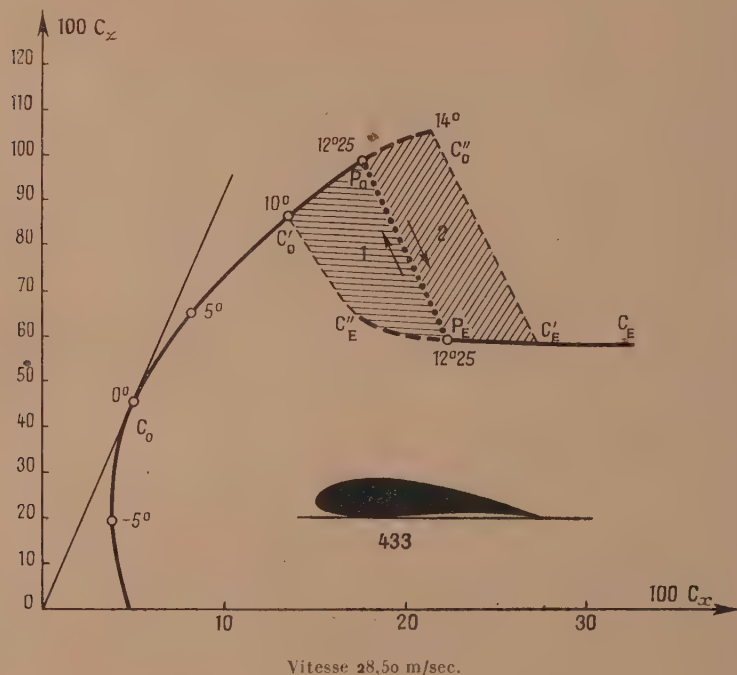


indépendante de la pression dynamique ou du nombre de Reynolds.

En étudiant le phénomène plus en détails au voisinage de l'angle 1, j'ai pu mettre en évidence l'existence de deux branches de la polaire :

- 1° la branche  $C_0 C'_0 P_0 C''_0$ , branche d'utilisation usuelle ou *ordinaire*;
- 2° la branche  $C_E C'_E P_E C''_E$ , branche *extraordinaire*.

Ces deux branches définissent à leur jonction une région de transition à deux domaines 1 et 2 de caractères nettement opposés.



J'ai fait les essais avec une maquette d'aile (profil Joukowski 433) d'allongement 3. On peut préciser le phénomène comme suit :

1°  $i < 10^\circ$ , branche  $C_0 C'_0$  de la polaire. — Le phénomène a son caractère ordinaire : croissance continue de la portance, équilibres très stables de la balance aérodynamique.

2°  $10^\circ < i < 12^\circ, 25$ , branche  $C'_0 P_0$  de la polaire (et  $C'_E P_E$ ). — Le phénomène est toujours stable et du type ordinaire, mais il peut, momentanément tout au moins, devenir brusquement du type extraordinaire sans y demeurer (domaine 1).

3°  $i = 12^\circ, 25$ , points  $P_0$  et  $P_E$  de la polaire. — Le phénomène est tout à fait

irrégulier et les deux positions d'équilibre  $P_0$  et  $P_E$  se succèdent d'une façon brusque et désordonnée.

$4^\circ$   $12^\circ, 25' < i < 14^\circ$ , branche  $P_E C'_E$  de la polaire (et  $P_0 C''_0$ ). — Le phénomène est maintenant du type extraordinaire, il peut comme plus haut devenir brusquement du type ordinaire, mais sans y demeurer.

$5^\circ$   $i > 14^\circ$ , branche  $C_E C_E$  de la polaire. — Le phénomène a acquis définitivement son caractère extraordinaire : équilibres stables et non réversibles, portance réduite et traînée très forte (perte de vitesse).

Le domaine 1 avec les branches homologues  $C'_0 P_0$  et  $C''_E P_E$  correspond à la stabilité de l'écoulement ordinaire (polaire ordinaire, le décollement sur l'aile est très peu prononcé).

Le domaine 2 avec les branches homologues  $P_E C'_E$  et  $P_0 C''_0$  correspond à la stabilité de l'écoulement nouveau (polaire extraordinaire, le décollement sur l'aile est avancé vers le bord d'attaque).

En d'autres termes, si l'on fait pour chaque angle un grand nombre de mesures, la probabilité pour qu'on obtienne des points de l'arc  $C'_0 P_0 C''_0$  varie de 1 à 0 lorsque l'angle d'incidence  $i$  varie de  $10^\circ$  à  $14^\circ$ , celle d'obtenir des points sur l'arc  $C''_E P_E C'_E$  varie naturellement de 0 à 1, c'est au point  $P_0$  (ou  $P_E$ ) que les deux probabilités sont égales à 0,5.

En ce qui concerne la nature de l'air de la soufflerie, on sait que la turbulence peut empêcher le décollement des filets fluides et retarder ainsi un changement de régime, mais il semble que les sauts de l'aile définissant les domaines de transition 1 et 2 sont provoqués par des irrégularités accidentelles et locales dans la veine.

Remarquons enfin qu'il est très difficile d'atteindre les limites extrêmes des domaines de transition ; néanmoins il me semble qu'en ce qui concerne le domaine 1, le dédoublement de la polaire prend naissance à partir d'une incidence bien déterminée ( $10^\circ$  environ), tandis que pour le domaine 2, les deux branches restent distinctes (il est très délicat de pousser les expériences au delà de  $14^\circ$ ).

HYDRODYNAMIQUE. — *Sur les tourbillons de Bénard-Kármán derrière un obstacle, en mouvement dans un canal rectiligne.* Note de M. **PAUL SCHWARZ**, présentée par M. Henri Villat.

On peut faire la théorie des tourbillons alternés dans un canal, en partant de deux hypothèses différentes. On peut supposer  $l_1 = l_2$ , en négligeant toute action amortissante; ce système oscillera transversalement



dans le canal <sup>(1)</sup>. On peut supposer aussi l'inverse et déterminer  $\gamma = I_2/I_1 \neq 1$  de manière à avoir une *rue équilibrée*. Toutefois, si l'on a

$$p(\omega_2 + h) + \sqrt{\frac{\delta_2}{12}} < 0,$$

il existe une valeur critique  $a^*$  de  $a$  telle que si  $a > a^*$ ,  $\gamma$  sera négatif <sup>(2)</sup>. Dans ce cas, on ne peut pas avoir un système permanent.

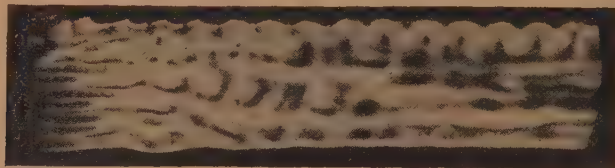


Fig. 1.

L'expérience confirme-t-elle l'une de ces hypothèses? Les deux figures représentent la surface libre d'un liquide, enregistrée avec un appareil, conçu par H. Bénard <sup>(3)</sup>. L'obstacle qui se meut de droite à gauche, en haut sur les figures, engendre des tourbillons qui correspondent aux sommets des angles de la ligne brisée blanche. L'examen de ces figures permet de constater les phénomènes suivants :

- 1° les tourbillons *existent* très près d'une paroi, lorsqu'on *peut* avoir  $a > a^*$  (fig. 1);
- 2° leur mouvement transversal est insignifiant;



Fig. 2.

- 3° les files de tourbillons s'écartent l'une et l'autre, en aval de l'obstacle (fig. 2).

<sup>(1)</sup> P. SCHWARZ, *Comptes rendus*, 202, 1936, p. 629.

<sup>(2)</sup> P. SCHWARZ, *Comptes rendus*, 202, 1936, p. 824.

<sup>(3)</sup> *Comptes rendus*, 147, 1908, p. 970 et 156, 1913, p. 1003; *Comptes rendus du 3<sup>e</sup> Congrès int. de Méca. Appl.* (Stockholm); 1930, p. 318.

Or l'existence des tourbillons pour  $a > a^*$  et l'absence pratique de leur mouvement transversal est incompatible avec mes hypothèses émises.

Quelle est donc la valeur du paramètre  $\gamma$ , imposée par les expériences? Je garde les notations de mes Notes citées et je suppose  $0 < \gamma < 1$ , sans préciser. On obtient

$$(1) \quad \frac{4\pi}{I_2} u_A = \frac{4\pi}{I_1} u_B = \frac{1}{i} p' (1 + 2\theta) \omega_3 \left[ \frac{1}{ph - p(1 + 2\theta)\omega_3} - \frac{1}{p(2a + \omega_1) - p(1 + 2\theta)\omega_3} \right],$$

$$(2) \quad g(\gamma) = \frac{4\pi\omega_3}{i} \frac{d\theta}{dt} = \frac{\delta}{2} p' h \left[ \frac{1}{ph - p(2a + \omega_1)} - \frac{1}{ph - p(1 + 2\theta)\omega_3} \right] \\ + \Delta p' (2a + \omega_1) \left[ \frac{1}{ph - p(2a + \omega_1)} + \frac{1}{p(2a + \omega_1) - p(1 + 2\theta)\omega_3} \right],$$

$$(3) \quad u_B - u_A = \frac{dh}{dt} = \frac{\delta}{2\Delta} (u_B + u_A) = \frac{\delta}{\Delta} \frac{da}{dt}$$

avec  $\delta = I_1 - I_2$  et  $2\Delta = I_1 + I_2$ . Soit d'autre part  $\gamma'$  le rapport  $I_2/I_1$ , correspondant à la « rue équilibrée ».  $\gamma$  étant  $< 1$ , nous voyons d'après (1) que  $|u_A| < |u_B|$ ; et comme  $u_A$  et  $u_B$  sont toujours de même signe, nous serons conduit à l'un ou à l'autre des cas ( $\alpha$ ) et ( $\beta$ ) que voici

$$(\alpha) \quad 0 < u_A < u_B, \quad \frac{dh}{dt} > 0 \quad \text{et} \quad \frac{da}{dt} > 0,$$

$$(\beta) \quad 0 > u_A > u_B, \quad \frac{dh}{dt} < 0 \quad \text{et} \quad \frac{da}{dt} < 0.$$

La discussion de (1), (2) et (3) devient alors aisée. Nous devons distinguer deux cas.

*Premièrement :  $a > a^*$ .* — Comme  $\gamma' < 0$ , on a certainement  $\gamma > \gamma'$ , puisque  $\gamma$  doit être positif; l'étude de (2) nous montre alors que  $d\theta/dt > 0$ , à cause de  $g(\gamma) > g(\gamma')$ , facile à vérifier. Or, si  $\theta$  croît à partir de zéro, en restant  $< 1/2$ ,  $-ip'(1 + 2\theta)\omega_3$  est positif. Et, comme d'autre part, la quantité entre crochets de (1) est négative, nous aurons  $0 < u_A < u_B$ . Nous sommes donc dans le cas ( $\alpha$ ): la rue a tendance à se contracter, à s'écarter des parois et subir un décalage longitudinal  $2\theta\omega_3$  positif.

*Deuxièmement :  $a < a^*$ .* —  $\gamma'$  étant positif et  $\gamma$  aussi, seule l'expérience peut nous dire si  $\gamma' - \gamma$  est positif ou négatif. Si  $\gamma > \gamma'$ , on a les conclusions de tout à l'heure. Si par contre  $\gamma < \gamma'$ , on arrive de la même manière au cas ( $\beta$ ), ce qui veut dire que la rue se dilate, se rapproche des parois et aura un décalage longitudinal  $2\theta\omega_3$  négatif. D'après les expériences, la dilatation de la rue nous amène à supposer  $\gamma < \gamma'$ . Remarquons également que si  $\gamma \ll 1$ , on a d'après (3)  $|da/dt| \ll |dh/dt|$ .

À titre d'indication numérique, on a pour  $\omega_1 = 7,75$  et  $a = 2,28$ ,



$h_{n+20}/\approx 1,8$ , l'indice étant le rang des tourbillons, compté dans le sens amont-aval (fig. 1); de même, pour  $\omega_1=7,75$  et  $a=1,88$ , on a  $h_{n+20}/h_n \approx 8,8!$  (fig. 2). Dans les deux cas, la variation de  $a$  est insignifiante.

En résumé, comme nous ne pouvons admettre ni  $\gamma=1$  ni  $\gamma=\gamma'$ , seules hypothèses capables d'assurer la constance de  $h$ : toutes les fois que  $a \neq 0$ , on aura nécessairement une rue de largeur variable, en contraction ou dilatation, suivant la valeur de  $\gamma$  qui caractérise nos expériences.

AVIATION. — Sur le tonnage optimum des grands avions de transport ou de bombardement. Note (1) de M. **LOUIS BREGUET**, présentée par M. Émile Jouguet.

Je comparerai ici des avions de même allongement et de même charge au mètre carré, répondant à des programmes analogues, c'est-à-dire volant aux mêmes vitesses, aux mêmes altitudes, sur de mêmes étapes, munis de groupes moteurs de rendement thermique et de poids spécifique identiques. Je supposerai également que ces avions possèdent les meilleures qualités aérodynamiques et que, de ce fait, celles-ci ne pourront que fort peu s'améliorer par l'accroissement des dimensions.

P étant le poids au départ de l'appareil à pleine charge, soient :

$P_p = \alpha P$ , le poids du planeur;

$P_m = k_m P$ , le poids des groupes moteurs avec hélices et tous accessoires;

$P_c = k_c P$ , le poids de combustible emporté, essence et huile, avec réservoirs;

$P_u = P_e + P'_u$ , la charge utile enlevée, somme de la charge fixe  $P_e$  (équipage, instruments et équipements) et de la charge mobile  $P'_u$  (passagers, fret ou bombes et leurs aménagements).

$k_m$  et  $k_c$  se calculent facilement par les formules que j'ai données dans un article sur les avions de transport (2). Ces coefficients ne dépendent que du programme et des données, mais non du poids  $P$ . Par contre, le rapport  $\alpha$  est une fonction de ce poids que j'ai explicitée par l'expression

$$(1) \quad \alpha = \frac{P_p}{P} = k_p 10^{-\frac{k}{n} P^{\frac{1}{n}}},$$

dans laquelle  $k_p$  et  $n$  sont deux coefficients constructifs indépendants l'un

(1) Séance du 16 mars 1937.

(2) *Science aérienne*, 4, XVIII, 1935, p. 141.

de l'autre. J'ai constaté l'exactitude de cette formule pour des tonnages compris entre 7 et 50 tonnes. En utilisant les meilleurs matériaux actuellement connus (duralumin, électron, aciers à haute résistance), pour une construction très soignée, une charge alaire de 130 à 150 kg/cm<sup>2</sup>, un allongement de 8 à 9 et un coefficient de sécurité de 5,5, j'ai vérifié qu'on pouvait prendre  $k_p = 0,25$ . Ce chiffre, *optimum*, bien que rarement atteint jusqu'ici, pourra sans doute être réduit dans l'avenir, avec des matériaux nouveaux de légèreté spécifique accrue. Pour déterminer la valeur à donner à  $n$ , il faut remarquer que l'agrandissement des avions permet une certaine évolution de l'architecture et une meilleure répartition des charges suivant l'envergure. J'ai ainsi constaté que l'on pouvait prendre  $n = 4$ , alors qu'une stricte homothétie conduirait à  $n = 2$ . Cependant, j'adopterai  $n = 4,5$ , pour tenir compte de ce que les qualités aérodynamiques, supposées constantes et excellentes dans mes calculs, peuvent s'améliorer pour des dimensions croissantes, par une légère diminution des résistances passives relatives des corps.

Ceci étant exposé, comme  $P'_u$  est proportionnel aux *recettes* et  $P$  à la majeure partie des *dépenses*, le *tonnage économique*  $P_E$  sera celui rendant maximum

$$\frac{P'_u}{P} = 1 - \alpha - k_m - k_c - \frac{P_c}{P}.$$

On l'obtient donc en annulant la dérivée de ce rapport par rapport à  $P$ ,  $k_m$  et  $k_c$  étant indépendants de  $P$  et  $P_c$  une *constante donnée*. On trouve

$$(2) \quad P_E = 10^{-\frac{k}{n+1}} \left( \frac{n}{k_p} P_c \right)^{\frac{n}{n+1}},$$

$$(3) \quad \frac{P'_u}{P_E} = 1 - (n+1) \frac{P_c}{P_E} - k_m - k_c.$$

Le *tonnage économique* ainsi défini ne dépend donc que de la charge fixe imposée et des coefficients constructifs admis, quelles que soient les autres conditions d'utilisation.

La formule (2) conduit, en outre, à ce résultat curieux que, pour l'avion économique, le poids  $P_p$  du planeur est toujours  $n$  fois la charge fixe  $P_c$ , quel que soit le coefficient  $k_p$ .

Il me paraît résulter des formules qui précèdent qu'il n'y a pas intérêt, au point de vue économique, à recourir à des tonnages aussi élevés que ceux que l'on envisage couramment. En effet, avec  $n = 4,5$  et  $k_p = 0,25$ , j'ai obtenu :

Charge fixe $P_e$ (kg) . .	400	600	800	1000	1300	1600	2000	2500
Chargé écon. $P_E$ (kg). .	7400	10600	13400	16000	20000	23700	28600	34000

Pour la traversée directe de l'Atlantique Nord, avec un équipage de cinq hommes et tous les équipements requis, le poids fixe obligatoire sera de l'ordre de 1300<sup>kg</sup>, conduisant à l'avion économique de seulement 20 tonnes. Cet avion serait aussi celui de rayon d'action maximum, pour la charge fixe de 1300<sup>kg</sup>, et une charge mobile nulle. Si l'on avait donné à  $n$  les valeurs successives  $n=4$ ,  $n=5$ , et  $n=5,5$ , ce tonnage économique serait devenu 17800, 22200 et 24500<sup>kg</sup>. Il est évident qu'il peut être légèrement dépassé, sans que le rendement de l'appareil en soit notablement affecté, le rapport  $P'_u/P$  restant *voisin de son maximum* pour une charge  $P'_u$  accrue, mais à condition qu'une telle majoration n'excède guère 25 pour 100. Même dans ce cas, et avec le coefficient constructif le plus favorable  $n=5,5$ , il apparaît qu'il n'y a aucun intérêt technique à adopter un poids total de plus de 30 tonnes. Seules, d'autres considérations, telles que l'amélioration du confort, des qualités marines, de la sécurité par un plus grand nombre de moteurs placés dans les ailes, pourraient justifier l'emploi d'un tonnage encore plus élevé.

PHYSIQUE MATHÉMATIQUE. — *Sur un problème de diffraction.*

Note de M. JEAN DELSARTE, présentée par M. Henri Villat.

Nous utilisons les notations d'une précédente Note (<sup>1</sup>). Nous nous proposons cette fois de reprendre le problème de la diffraction par un plan indéfini, au point de vue de la théorie de Maxwell.

$\gamma Oz$  est le plan diffractant, il sépare l'espace en deux régions 1 et 2,  $\varepsilon_1$  et  $\mu_1$  d'une part,  $\varepsilon_2$  et  $\mu_2$  de l'autre, sont les constantes diélectriques et les perméabilités magnétiques de ces deux milieux, supposés non conducteurs;  $c$  est la vitesse de la lumière dans le vide,

$$V_1 = \frac{c}{\sqrt{\mu_1 \varepsilon_1}} \quad \text{et} \quad V_2 = \frac{c}{\sqrt{\mu_2 \varepsilon_2}}$$

sont les vitesses de propagation des ondes électromagnétiques dans 1 et dans 2; les inconnues sont les champs électriques et magnétiques dans tout

(<sup>1</sup>) *Comptes rendus*, 202, 1936, p. 826.



l'espace, et à tout instant, ils sont soumis aux équations de Maxwell, et l'on connaît leurs valeurs à l'instant initial, ce qui équivaut aux données de Cauchy; de plus, les composantes tangentielles de ces champs doivent rester continues à la traversée du plan diffractant, alors que les composantes normales sont discontinues, de façon à assurer la continuité des mêmes composantes des inductions électrique et magnétique.

Nous prendrons comme inconnues auxiliaires les composantes, suivant Oy et Oz, du champ électrique, dans le plan diffractant et à tout instant; il est alors possible, en résolvant des problèmes mixtes hyperboliques de type Dirichlet et Neumann dans les régions 1 et 2, de calculer les valeurs des champs dans tout l'espace-temps; on écrit ensuite les conditions de continuité pour  $x=0$ ; ce qui conduit à deux équations intégral-différentielles que voici :

$$(1) \quad \frac{1}{\mu_1} \mathcal{J}_1 \left[ \frac{\partial F}{\partial y} \right] + \frac{1}{\mu_2} \mathcal{J}_2 \left[ \frac{\partial F}{\partial y} \right] - \frac{1}{\mu_1} \omega_1[f] - \frac{1}{\mu_2} \omega_2[f] = A(y, z, t),$$

$$(2) \quad \frac{1}{\mu_1} \mathcal{J}_1 \left[ \frac{\partial F}{\partial z} \right] + \frac{1}{\mu_2} \mathcal{J}_2 \left[ \frac{\partial F}{\partial z} \right] - \frac{1}{\mu_1} \omega_1[g] - \frac{1}{\mu_2} \omega_2[g] = B(y, z, t);$$

A et B sont des fonctions connues ne dépendant que des conditions initiales,  $f(y, z, t)$  et  $g(y, z, t)$  sont les valeurs inconnues des composantes suivant Oy et Oz du champ électrique, on a posé

$$F(y, z, t) = - \left( \frac{\partial f}{\partial y} + \frac{\partial g}{\partial z} \right),$$

les opérateurs linéaires  $\omega_1$  et  $\omega_2$  ont été définis antérieurement; quant aux opérateurs linéaires  $\mathcal{J}_1$  et  $\mathcal{J}_2$ , les relations ci-dessous précisent leur signification :

$$\mathcal{J}_1 \left[ \frac{\partial^2 F}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 F}{\partial z^2} \right] = - \frac{\partial}{\partial V_1} \{ V_1 \omega_1[F] \}, \quad \mathcal{J}_2 \left[ \frac{\partial^2 F}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 F}{\partial z^2} \right] = - \frac{\partial}{\partial V_2} \{ V_2 \omega_2[F] \}.$$

Les équations (1) et (2) ont pour conséquence

$$(3) \quad \frac{1}{\mu_1} \mathcal{J}_1 \left[ \frac{\partial^2 F}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 F}{\partial z^2} \right] + \frac{1}{\mu_2} \mathcal{J}_2 \left[ \frac{\partial^2 F}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 F}{\partial z^2} \right] + \frac{1}{\mu_1} \omega_1[F] + \frac{1}{\mu_2} \omega_2[F] = \mathcal{G}(y, z, t)$$

avec

$$\mathcal{G}(y, z, t) = \frac{\partial A}{\partial y} + \frac{\partial B}{\partial z}.$$

Si l'on calcule maintenant

$$\mathcal{G}_1(y, z, t) = \frac{1}{\mu_1 V_1^2} \omega_1 \omega_2 \omega_2[\mathcal{G}] - \frac{1}{\mu_2 V_2^2} \omega_2 \omega_1 \omega_1[\mathcal{G}],$$

on trouve, compte tenu de (3) et par toute une série de transformations,

$$\left( \frac{1}{\mu_1 V_1^2} - \frac{1}{\mu_2 V_2^2} \right) F(y, z, t) - \left( \frac{V_2^2}{\mu_1 V_1^2} - \frac{V_4^2}{\mu_2 V_2^2} \right) \int_0^t (t - \tau) \left( \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) F(y, z, \tau) d\tau \\ = V_4^2 V_2^2 \mathcal{G}_1(y, z, t),$$

ou encore

$$(4) \quad \frac{1}{\mu_1 \mu_2} \left( \frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2} - \frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1} \right) \left[ \frac{\partial^2 F_1}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 F_1}{\partial z^2} \right] - \frac{1}{c^2} \left( \frac{\varepsilon_1}{\mu_1} - \frac{\varepsilon_2}{\mu_2} \right) \frac{\partial^2 F_1}{\partial t^2} + V_4^2 V_2^2 \mathcal{G}_1(y, z, t) = 0$$

avec

$$F_1(y, z, t) = \int_0^t (t - \tau) F(y, z, \tau) d\tau.$$

La fonction  $F_1$  est nulle à l'instant initial ainsi que sa dérivée première par rapport au temps, sa dérivée seconde par rapport à cette même variable redonne  $F$ . Supposons cette dernière fonction déterminée, les équations (1) et (2) permettent alors de calculer  $f$  et  $g$  qui sont données par

$$f = \frac{\partial^2 f_1}{\partial t^2}, \quad g = \frac{\partial^2 g_1}{\partial t^2},$$

les fonctions  $f_1$  et  $g_1$  étant nulles ainsi que leurs dérivées premières par rapport au temps et satisfaisant aux deux équations

$$(5) \quad \left( \frac{1}{\mu_1^2} - \frac{1}{\mu_2^2} \right) \left[ \frac{\partial^2 f_1}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 f_1}{\partial z^2} \right] - \frac{1}{c^2} \left( \frac{\varepsilon_1}{\mu_1} - \frac{\varepsilon_2}{\mu_2} \right) \frac{\partial^2 f_1}{\partial t^2} = A_1(y, z, t),$$

$$(6) \quad \left( \frac{1}{\mu_1^2} - \frac{1}{\mu_2^2} \right) \left[ \frac{\partial^2 g_1}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 g_1}{\partial z^2} \right] - \frac{1}{c^2} \left( \frac{\varepsilon_1}{\mu_1} - \frac{\varepsilon_2}{\mu_2} \right) \frac{\partial^2 g_1}{\partial t^2} = B_1(y, z, t),$$

où les seconds membres sont maintenant connus.

On est donc conduit à un problème de Cauchy pour les équations (4), (5) et (6). C'est une question relevant de procédés classiques si ces équations sont hyperboliques; c'est au contraire un problème impossible et mal posé, au sens de Poincaré et de M. Hadamard, si l'une au moins de ces équations est elliptique. Une discussion simple montre qu'on se trouve dans la première éventualité pour

$$k = (\mu_1 - \mu_2)(\varepsilon_1 - \varepsilon_2) \leq 0$$

et dans la seconde pour  $k$  positif.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Sur la diffraction des neutrons lents par les substances cristallines.* Note <sup>(1)</sup> de M. **WALTER M. ELSASSER**, présentée par M. Louis de Broglie.

Nous avons examiné, au point de vue théorique, à quel degré peuvent intervenir dans les phénomènes de la diffusion élastique des neutrons lents les effets d'interférence dus à l'arrangement régulier des atomes dans les cristaux. La longueur d'onde d'un neutron ayant l'énergie  $kT$  de l'agitation thermique est de  $1.8 \times 10^{-8}$  cm, donc très près des constantes réticulaires de quelques substances simples.

Les réflexions sélectives des ondes dans un cristal sont données par les conditions bien connues de Laue-Bragg

$$k \sin \vartheta = \pi |l_1 \vec{b}_1 + l_2 \vec{b}_2 + l_3 \vec{b}_3| = \pi B.$$

Ici  $k$  est le nombre d'ondes,  $\vartheta$  l'angle de réflexion de Bragg qui est la moitié de l'angle de la déviation du neutron; les  $\vec{b}$  sont les axes réciproques du réseau, les  $l$  des nombres entiers quelconques. Nous admettons par la suite qu'il s'agit d'une poudre polycristalline sur laquelle tombe un faisceau parallèle de neutrons de différentes vitesses. Un noyau seul produit une diffusion isotrope; le nombre de neutrons diffusés par la poudre dans un élément d'angle solide  $d\omega$  est donné par <sup>(2)</sup>

$$I = \sum_{(l)} \frac{\pi^2 |S_{(l)}|^2 M [\bar{\sigma}]}{V k_{(l)}^2 \sin^2 \vartheta} f(k_{(l)}) \frac{d\omega}{4\pi}.$$

La somme comprend tous les ordres  $(l)$  de réflexions qui donnent une contribution pour un certain angle  $\vartheta$ ,  $S_{(l)}$  étant le facteur de structure de chaque réflexion.  $M$  est le nombre de cellules réticulaires que contient le corps diffuseur,  $V$  le volume d'une cellule,  $[\bar{\sigma}]$  la somme des sections efficaces contenues dans une cellule et, lorsque plusieurs isotopes du même élément existent, la somme moyenne; enfin  $f(k) dk$  le nombre de neutrons compris dans l'intervalle spectral  $dk$ .

Pour faire un calcul approximatif, nous avons remplacé la somme par

<sup>(1)</sup> Séance du 16 mars 1936.

<sup>(2)</sup> M. v. LAUE, *Zeits. f. Kristallogr.*, 64, 1926, p. 115.



une intégrale sur l'espace des B (espace réciproque du réseau), intégrale qui s'étend sur l'extérieur d'une sphère du rayon  $B_0$ . Admettons maintenant que  $f(k)$  soit une répartition de Maxwell, ce qui s'accorde aux faits expérimentaux à une certaine approximation près <sup>(1)</sup>. La formule qui suit donne le nombre de neutrons diffusés  $\mathcal{J}_1$  divisé par le nombre de neutrons incidents  $\mathcal{J}_1^0$ . Or on ne mesure en général que l'activité induite dans une couche superficielle assez mince de la substance utilisée comme indicateur et dans ce cas la probabilité d'un effet produit par le neutron sera en première approximation inversement proportionnel à la vitesse de celui-ci. Nous avons fait un calcul semblable en introduisant d'abord un facteur  $1/k$  dans l'expression de l'intensité diffusée, celle-ci sera finalement désignée par  $\mathcal{J}_{II}$ . On trouve à la suite de calculs simples :

$$\frac{\mathcal{J}_1}{\mathcal{J}_1^0} = 8\sqrt{\pi} N \bar{\sigma} \left[ \int_{B_0\sqrt{\alpha}}^{\infty} e^{-y^2} dy + B_0\sqrt{\alpha} e^{-\alpha B_0^2} \right] \frac{d\omega}{4\pi},$$

$$\frac{\mathcal{J}_{II}}{\mathcal{J}_{II}^0} = N \bar{\sigma} e^{-\alpha B_0^2} d\omega, \quad \alpha = \frac{h^2}{8 \sin^2 \vartheta m \lambda T},$$

$m$  étant la masse du neutron,  $N$  le nombre de centres diffuseurs présents et  $\bar{\sigma}$  la section efficace moyenne du centre. Pour  $B_0$  on peut, au moins dans le cas de réseaux cubiques simples, prendre la valeur correspondant à la réflexion sélective la plus basse qui a lieu. On déterminera un angle critique par la condition  $\alpha B_0^2 = 1$ . Ceci donne  $\vartheta = 26^\circ$  pour le Fe,  $\vartheta = 26^\circ$  pour le Ni,  $\vartheta = 25^\circ$  pour le Cu, tandis que pour la plupart des autres métaux les constantes réticulaires sont plus grandes et partant les angles critiques plus petits. Pour des angles inférieurs à ceux-ci,  $\mathcal{J}_{II}$  devient rapidement très petit. Des expériences commencées par MM. von Halban et Preiswerk semblent en effet indiquer l'existence d'un tel phénomène.

ÉLECTROSTATIQUE. — *Nouveau moteur électrostatique.*

Note <sup>(2)</sup> de M. **PIERRE JOLIVET**, présentée par M. Paul Janet.

Les génératrices électrostatiques des types Töpler et Holtz paraissent les plus simples. Leurs organes essentiels se réduisent à deux armatures AB

<sup>(1)</sup> DUNNING, PEGRAM, FINK, MITCHELL, SEGRÉ, *Phys. Rev.*, **48**, 1936, p. 704.

<sup>(2)</sup> Séance du 16 mars 1936.

et deux peignes A'B' par plateau et les deux moitiés chargées de celui-ci travaillent en parallèle. Chaque peigne joue deux rôles, A' par exemple capte les charges positives du plateau et y dépose des charges négatives.

Si l'on excepte le mode d'auto-excitation intermittente dit à charges résiduelles ayant fait l'objet d'une précédente Note <sup>(1)</sup>, l'excitation offre des difficultés parce que, conformément à la solution trouvée par Holtz et consistant à employer les languettes bien connues, la différence de potentiel entre les armatures A et B doit être supérieure à la différence de potentiel entre les peignes A' et B'. Or, celle-ci ayant un sens donné, on passe de la génératrice au moteur en inversant les champs excitateurs entre A et A' et entre B et B'. Dans un moteur électrostatique composé des organes fondamentaux : un plateau, deux armatures A et B, deux peignes A' et B', la différence de potentiel entre les armatures est inférieure à la différence de potentiel entre les peignes et de même sens.

Il est aisé d'assurer l'excitation en reliant par exemple avec une résistance chaque armature au peigne situé en face d'elle. Cependant la chute de tension ainsi obtenue volontairement et dépendant des fuites du conducteur résistant et des armatures est mal définie.

Aussi est-il préférable de disposer entre les armatures d'une tension qui soit une fraction déterminée et réglable de la tension d'alimentation.

Pour y parvenir, il suffit de considérer comme armatures deux régions également éloignées des extrémités d'une bande semi-conductrice, sans fuite extérieure par effluve, dont les extrémités sont reliées aux peignes.

Le nouveau moteur comporte un anneau de carton verni à la gomme laque, dit stator, de surface égale à la surface du plateau balayée par les deux peignes diamétralement opposés et situés de l'autre côté du plateau.

Deux points A'' et B'' du carton, situés sur un même diamètre et à mi-largeur, sont reliés respectivement aux peignes A' et B' grâce à des conducteurs sous caoutchouc traversant l'anneau isolant sur lequel est collé le carton.

Pour une tension d'alimentation donnée, les champs excitateurs à travers le plateau en face les peignes, nuls lorsque A'' et B'' sont en face les peignes, A' et B', croissent lorsqu'on tourne le stator d'un angle  $\alpha < \pi$  dans un sens opposé au sens de rotation du plateau.

En face les peignes, pour chaque angle  $\alpha$  correspondent des régions A et B du stator assimilables à des armatures. Non seulement ces armatures sont

---

(<sup>1</sup>) PIERRE JOLIVET, *Comptes rendus*, 197, 1933, p. 744.

placées dans les conditions requises pour un moteur mais la variation continue du potentiel d'une région à l'autre de leur surface favorise le fonctionnement. Le moteur, et cela le distingue essentiellement de celui de MM. H. Chaumat et E. Lefrand <sup>(1)</sup> ne démarre pas seul, il faut le lancer.

La suppression de la rondelle de carton réduit le stator à la seule rondelle isolante. Dans ce cas, les fils sous caoutchouc doivent pénétrer dans la rondelle isolante sans la traverser, ce diélectrique, de conductivité nulle jouant pour les lignes de force un rôle analogue à celui joué par le fer dans un circuit magnétique. Aussi est-il désirable d'employer un anneau massif à très grande constante diélectrique si l'on veut obtenir un couple aussi grand qu'avec le semi-conducteur. Dans les deux cas la valeur propice de l'angle  $\alpha$  est environ  $20^\circ$ .

Avec deux plateaux jumelés en ébonite de  $10^{\text{cm}}$  de diamètre pesant ensemble, mais sans l'axe,  $20^{\text{g}}$  et des statots en prespahn de  $0^{\text{mm}},3$  le moteur consomme  $45 \mu\text{A}$  sous 45 000 volts, soit une puissance électrique de 2 watts et fournit un couple de 17 g.cm à 3000 t/m, soit une puissance mécanique disponible sur l'axe de 0,52 watt avec un rendement de 26 pour 100.

**ÉLECTRICITÉ.** — *Ionisation et luminescence de jets atomiques dans un vide élevé.* Note de M. **RENÉ PLANIOL**, présentée par M. Aimé Cotton.

1. Nous avons décrit <sup>(2)</sup> une méthode de production d'ions positifs dans un vide poussé utilisant le bombardement d'un jet atomique par un faisceau d'électrons normal au jet. Les ions positifs sont collectés dans la direction perpendiculaire aux deux précédentes.

L'appareil utilisé donnait déjà des courants relativement intenses. Avec 300 milliampères de courant électronique, on recueillait 30 microampères comme courant d'ions positifs.

Pourtant il avait un défaut très gênant : après un fonctionnement de 2 à 3 minutes, la vapeur sortant du four venait obstruer le diaphragme froid délimitant le jet et le courant d'ions s'annulait très rapidement.

Nous avons entrepris la réalisation d'un ensemble à la fois plus puissant que le premier et exempt du défaut signalé. Le nouvel appareil fournit un

<sup>(1)</sup> *Comptes rendus*, 193, 1932, p. 305.

<sup>(2)</sup> *Comptes rendus*, 200, 1935, p. 539 et 730.



jet atomique d'un débit considérable. En outre un dispositif protecteur permet de ralentir beaucoup l'obstruction du diaphragme et avec les ouvertures actuellement employées pour celui-ci, la durée de fonctionnement correct dépasse une heure aux régimes les plus poussés. Nous avons alors repris les essais de production d'ions positifs en utilisant encore un faisceau d'électrons de 300 milliampères sous 1000 volts pour permettre une comparaison des résultats avec ceux qui avaient été fournis par le précédent montage. Les effets observés ont été sensiblement plus intenses : le courant d'ions d'abord très petit (quelques microampères) a pu être augmenté jusqu'à 100  $\mu$ A puis 500  $\mu$ A, puis environ 1 milliampère. Le gain est donc considérable puisque le dispositif antérieur n'avait permis de travailler que pendant 2 à 3 minutes avec 30  $\mu$ A.

2. Grâce à ces perfectionnements, nous avons pu observer en détail avec le nouveau montage des phénomènes qu'il était impossible d'étudier précédemment.

Le passage d'un faisceau d'électrons à travers le tube très bien vidé ne donne lieu par lui-même à aucun phénomène visible.

Lorsque le jet atomique est mis en action, le passage des électrons est marqué par une luminosité d'abord faible qui croît très notablement quand on augmente le débit du jet. Le phénomène est aisément visible dans une salle éclairée et malgré la très vive lumière émise par le fil. Nous avons pu le photographier aussi bien dans la région visible que dans la région ultraviolette. Une pose de 10 minutes avec un spectrographe Féry à optique de quartz fournit des clichés d'une intensité satisfaisante.

3. En augmentant encore l'intensité du jet, nous avons constaté un changement complet du mode de fonctionnement. La quantité de lumière émise augmente dans de grandes proportions, le temps de pose pour une spectrographie descendant à moins d'une minute. La couleur du jet change aussi : de violet il devient bleu. Le courant d'ions positifs augmente beaucoup et peut dépasser plusieurs dizaines de milliampères. Le passage d'un des régimes à l'autre semble se produire de façon discontinue et l'on peut même obtenir, en choisissant les conditions, un fonctionnement instable, le jet passant de l'un des régimes à l'autre plusieurs fois par seconde.

ÉLECTROTECHNIQUE. — *Mesure de tension d'un générateur électrostatique Van de Graaf à courroies*. Note de M. MOSHÉ FELDENKRAIS, présentée par M. Jean Perrin.

J'ai entrepris l'étude des méthodes de mesure de la tension d'un générateur du type Van de Graaf <sup>(1)</sup>. Le principe de ce générateur consiste à élever la tension d'une sphère conductrice en lui apportant des charges électriques par des courroies isolantes montées sur poulies métalliques, ou par des poussières préalablement chargées <sup>(2)</sup>. Dans l'appareil que j'ai utilisé <sup>(3)</sup> les courroies en tissu caoutchouté (toile à ballon) sont chargées par « effet corona » à l'aide des fils en platine irridié portés à une tension de 10000 volts tendus le long des courroies. La mesure des très hautes tensions (la tension obtenue à l'aide de ce générateur peut atteindre 1200 kV) fournie par des appareils de petite puissance présente de nombreuses difficultés. La méthode consistant à mesurer la longueur d'étincelle éclatant entre la sphère du générateur et une sphère au potentiel du sol donne des indications très imprécises. Elles sont en particulier faussées par les pertes de charge dues aux effluves qui apparaissent lorsqu'on approche du générateur une sphère mise au sol. Si les charges apportées par les courroies sont insuffisantes pour compenser ces pertes, la tension du générateur baisse avant d'obtenir l'étincelle entre les sphères. Les voltmètres électrostatiques d'attraction ou de répulsion ne sont pas malheureusement d'une maniabilité facile, leurs échelles ne sont pas linéaires, de sorte que l'extrapolation pour de très hautes tensions est peu précise, leur étalonnage n'étant pas absolu.

Ayant observé des étincelles d'au moins 150<sup>cm</sup> de long à partir de la sphère de l'appareil vers le sol on a estimé la tension à un million de volts environ. La capacité de la sphère dont le diamètre est de un mètre étant 50 U. C. G. S., elle se trouve alors chargée de

$$Q = CV = \frac{50}{9 \cdot 10^{11}} \times 10^6 = 56 \cdot 10^{-6} \text{ coulomb.}$$

Le reste de la charge apportée par les courroies s'échappe par les effluves

<sup>(1)</sup> *Phys. Rev.*, 43, 1933, p. 149.

<sup>(2)</sup> PAUTHENIER, *Comptes rendus*, 201, 1935, p. 1332.

<sup>(3)</sup> F. JOLIOT, M. FELDENKRAIS et A. LAZARD, *Comptes rendus*, 202, 1936, p. 291.

qui prennent naissance aux aspérités et poussières toujours présentes sur la sphère et surtout à l'entrée de son support. En régime permanent les courroies apportent donc des charges constituant un courant égal à la totalité des pertes de la sphère. Pour remonter ces charges du potentiel du sol dans le champ créé par la sphère chargée qui la repousse, les courroies accomplissent un travail fourni par le moteur. La mesure de la différence des puissances fournie par le moteur pour entraîner les courroies, lorsqu'elles sont chargées et lorsqu'elles tournent à vide, donnent le produit  $W = iV$  du débit des charges  $i$  apporté dans la sphère par la différence de potentiel  $V$  entre la sphère et le sol. On estime le débit  $i$  en mesurant la différence de débit des fils de platine, les courroies étant en mouvement et au repos. La valeur de  $i$  ainsi déterminée est une limite supérieure de ce débit, car des pertes de charge par conductibilité ou par effluves peuvent se produire pendant la montée des courroies. Dans tout les cas la valeur de  $V = W/i$  fournie par cette méthode très simple est une limite inférieure de la tension du générateur. Voici un exemple des mesures que j'ai faites : 1, l'appareil étant dans l'atmosphère ambiante; 2, l'appareil étant dans l'air contenant des traces de vapeurs de tétrachlorure de carbone (*loc. cit.*).

	I.	II.	III.
1.....	50	34	680
2.....	51	59,5	1190

*Nota.* — I. Débit de charges emportées par les courroies en microampères. — II. Puissance absorbée par le moteur (multipliée par son rendement) pour remonter ces charges du potentiel du sol à celui de la sphère; en watts. — III. Tension de la sphère  $V = W/i$  en kilovolts.

Dans des appareils de dimensions suffisantes pour permettre la présence d'une personne dans la sphère pendant le fonctionnement de l'appareil on mesurerait la valeur exacte des charges introduites dans la sphère par les courroies en intercalant un microampèremètre dans le circuit des fils collecteurs de charge dans la sphère. On déduirait alors la tension exacte et non plus la limite inférieure. Dans des appareils de dimensions plus réduites un milliampèremètre à miroir projetant la lecture à travers une petite ouverture dans la sphère, ou à travers son support, donnerait les mêmes résultats.



**ÉLECTROCHIMIE.** — *Sur le comportement anodique des sels organiques de cuivre.* Note de M. G. KRAVTSOFF, présentée par M. Georges Urbain.

Nous nous sommes proposé d'étudier systématiquement le comportement anodique des sels organiques de cuivre en solution aqueuse et en utilisant des anodes de cuivre. Nous donnons ici les premiers résultats obtenus.

Les facteurs étudiés ont été : 1° la densité de courant ; 2° la concentration en cuivre de l'électrolyte ; 3° le temps.

Le tableau ci-dessous donne en fonction de la densité de courant et de la concentration les valeurs du rapport

$$R = \frac{\text{perte apparente de poids de l'anode}}{\text{poids du cuivre déposé au voltamètre}}.$$

Les résultats obtenus avec les sels organiques de cuivre ont été comparés à ceux provenant du sulfate de cuivre :

		Valeurs de R pour densités de courant en ma/dm <sup>2</sup> .						
	g/litre.	pH.	15.	25.	100.	125.	250.	500.
Sulfate de cuivre....	57,01	3,68	0,84	—	0,98	—	0,98	0,99
	28,55	3,97	0,89	—	0,95	—	0,98	0,97
	14,27	4,22	0,89	—	0,95	—	0,98	0,98
	7,13	4,45	0,95	—	0,97	—	0,98	0,98
Formiate de cuivre...	15,84	4,4	—	0,7	1,00	—	1,00	—
	7,92	4,8	—	0,7	1,00	—	0,93	—
	3,96	4,9	—	0,79	1,00	—	0,86	—
	1,98	5,1	—	0,76	1,00	—	0,91	—
Acétate de cuivre....	13,95	5,3	—	0,64	0,94	0,89	0,95	0,95
	6,98	5,5	—	0,70	—	0,94	0,95	—
	3,49	5,7	—	0,80	—	1,00	0,97	—
	1,75	5,8	—	0,76	—	1,00	1,00	—
Propionate de cuivre.	18,4	5,3	—	0,57	0,81	—	0,99	0,98
	9,2	5,5	—	0,60	0,77	—	1,00	—
	4,6	5,6	—	0,64	0,80	—	1,00	—
	2,3	5,8	—	0,72	0,72	—	1,00	—

L'examen du tableau ci-dessus montre : 1° que  $R \leq 1$  ; quand  $R = 1$  la valence apparente du cuivre est = 2 ; quand  $R < 1$  la valence apparente est comprise entre 1 et 2, cela implique que sur l'anode il s'est déposé de

l'oxyde cuivreux provenant de l'hydrolyse d'un sel cuivreux; 2° que l'augmentation de la densité de courant tend à réduire la formation des sels cuivreux; 3° l'augmentation de la dilution tend, sauf dans le cas du formiate et du propionate (pour 100 ma/dm<sup>2</sup>) à diminuer la proportion de Cu<sub>2</sub>O formé.

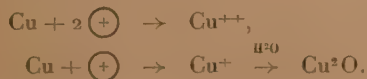
Au cours de cette étude nous avons constaté que la durée d'électrolyse jouait un très grand rôle dans le calcul du rendement anodique, nous avons résumé nos observations dans le tableau ci-dessous :

Électrolytes.	Conc. en Cu (gr/par l.).	pH.	Densités de Ct. (en ma/dm <sup>2</sup> ).	Valeurs de R pour différentes durées d'électrolyse.	
Sulfate de cuivre.....	57,01	3,68	100	0,98 (1 h)	0,98 (2 h)
Formiate de cuivre:...	15,84	4,4	100	1,00 (1 h)	0,86 (2 h)
	"	"	200	1,00 (45 m)	0,98 (75 m)
Acétate de cuivre.....	13,95	5,3	25	1,00 (1 h 47 m)	0,63 (10 h 30 m)
	"	"	100	0,94 (1 h)	0,85 (3 h)
Propionate de cuivre.	18,4	5,3	25	0,81 (5 h)	0,57 (10 h 30 m)
	"	"	100	0,97 (1 h)	0,86 (2 h)

Nous avons eu quelques difficultés à calculer ces rendements dans le cas d'électrolyse prolongée par suite de la desquamation de l'anode, due sans aucun doute à la formation d'une couche d'oxyde empêchant la dissolution normale de l'anode; en choisissant convenablement les temps d'électrolyse et la densité de courant, nous sommes arrivé à une reproductibilité satisfaisante.

Les valeurs des rendements montrent que le temps est un facteur prédominant dans l'électrolyse des sels organiques de cuivre tant au point de vue comportement anodique qu'au point de vue comportement cathodique. Au début de l'électrolyse tout se passe comme si l'anode se dissolvait sous l'action de courant avec formation d'ions cuivriques, cette augmentation, comme nous l'avons montré plus haut, facilite la formation d'oxyde cuivreux.

On aurait *en gros* les processus suivants :



L'hydrolyse rétrograde dans le temps par suite de l'augmentation de l'acidité.

L'étude des courbes potentiel-temps semble confirmer cette manière de

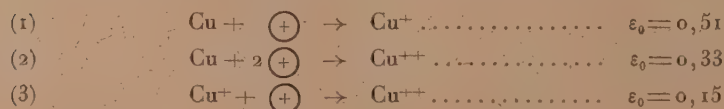
voir, mais elle ne permet pas encore de choisir entre la théorie de Luther <sup>(1)</sup> et celle de Briggs.

MAGNÉTISME. — *Influence de la variation thermique du champ moléculaire sur la constante de Curie.* Note <sup>(2)</sup> de M. L. NÉEL, présentée par M. Pierre Weiss.

Entre deux atomes voisins d'un métal ferromagnétique existe une énergie d'interaction  $\alpha$ , positive, qui varie avec la distance des deux atomes considérés. J'ai pu établir <sup>(3)</sup> les lois expérimentales de cette variation par la comparaison des propriétés magnétiques des métaux et confirmer <sup>(4)</sup> ces résultats par l'analyse des propriétés dilatométriques des ferromagnétiques. Il en résulte que la température modifie le coefficient  $n$  du champ moléculaire. En effet, lorsque la température s'élève, la substance magnétique se dilate et la distance moyenne de deux atomes voisins augmente d'où une première cause de modification de l'énergie d'interaction : effet de dilatation. En même temps, l'agitation thermique fait osciller les deux atomes autour d'une position moyenne et, comme l'énergie d'interaction n'est pas une fonction linéaire de la distance, un effet d'oscillation va modifier en outre l'énergie d'interaction. En première approximation, ces deux effets sont proportionnels à la température absolue et dépendent, le premier, de la dérivée première de l'énergie d'interaction par rapport à la distance, et, le second, de la dérivée seconde. On peut ainsi poser

$$(1) \quad n = n_0(1 + \rho T) \quad (T, \text{température absolue}).$$

<sup>(1)</sup> Luther (*Z. phys. Chem.*, 34, 1900, p. 488; 36, 1901, p. 391) considère que l'anode peut être le siège de trois réactions, savoir :



tandis que Briggs (*Trans. Amer. Electrochem. Soc.*, 40, 1921, p. 231) réduit le mécanisme aux processus (1) et (3).

<sup>(2)</sup> Séance du 16 mars 1936.

<sup>(3)</sup> NÉEL, *Annales de Physique*, 5, 1936, p. 232.

<sup>(4)</sup> NÉEL, *Comptes rendus*, 202, 1936, p. 742.



Pour simplifier, supposons qu'il ne faille tenir compte que des énergies d'interaction entre un atome et ses  $2p$  plus proches voisins, situés à la distance  $l$ ; posons  $u = w/N\mu^2$  ( $N$ , nombre d'Avogadro;  $\mu$ , magnéton de Bohr). Soit  $mT$  le carré moyen de l'amplitude des oscillations relatives de deux atomes voisins; le coefficient  $\rho$  de la formule (1) s'écrit

$$n_0\rho = 2\alpha p l \frac{\partial u}{\partial l} + pm \frac{\partial^2 u}{\partial l^2} \quad (\alpha, \text{coefficient de dilatation}).$$

On en déduit qu'au-dessus du point de Curie, l'inverse de la susceptibilité atomique  $\chi$  est toujours une fonction linéaire de la température donnée par une formule du type

$$\frac{1}{\chi} = \frac{T - \Theta}{C} \quad (\Theta, \text{point de Curie}),$$

mais le coefficient  $C$  de cette formule n'est pas égal à la constante de Curie atomique  $C_0$  que posséderait la substance si on la privait de ses interactions magnétiques; on a

$$(2) \quad C = C_0(1 + \rho\Theta).$$

L'expérience donne  $C$ . On possède les éléments nécessaires au calcul de  $C_0$  dans le cas du nickel et dans le cas du cobalt. On a ainsi

	$\rho\Theta$ .	$C$ .	$C_0$ .
Nickel .....	-0,146	0,323	0,379
Cobalt .....	+0,148	1,14	0,99

on remarquera que les corrections sont de signes contraires dans les deux cas.

Or la théorie quantique montre que, pour un spin non compensé par atome, la constante de Curie est égale à 0,372 et que, pour deux spin non compensés, elle est égale à 0,993. Ces deux valeurs sont très voisines des valeurs de  $C_0$  obtenues respectivement pour le nickel et le cobalt. Il paraît donc séduisant d'admettre que le nickel et le cobalt possèdent respectivement 1 et 2 spin non compensés par atome, soit des configurations électroniques du type  $3d^94s$  et  $3d^84s$ , la couche magnétique étant la couche  $3d$  et l'électron  $4s$  n'introduisant qu'un petit paramagnétisme indépendant de la température du type Pauli. Par analogie, le fer qui possède un électron de moins que le cobalt doit avoir la configuration  $3d^74s$  avec trois spin non compensés par atome. La constante de Curie correspondante est 1,862. Sans qu'il soit possible, comme dans le cas du nickel et du cobalt, de cal-

culer avec précision la correction à apporter à la constante de Curie apparente 1,23, on peut affirmer que la correction nécessaire pour la ramener à la valeur 1,862 est compatible avec ce que l'on sait déjà des valeurs des dérivées de l'énergie d'interaction.

Indépendamment de toute interprétation, même si les conclusions du paragraphe précédent sont inexactes, il n'en reste pas moins que, pour tous les paramagnétiques à fort champ moléculaire, ce que l'on a appelé jusqu'ici constante de Curie n'est pas une vraie constante de Curie et ne doit pas être interprété comme telle. La formule 2 permet de calculer la valeur réelle  $C_0$  qui doit être à la base des interprétations possibles.

SPECTROSCOPIE. — *Élargissement des raies du rayonnement des arcs sifflants*. Note <sup>(1)</sup> de M. THADÉE PECZALSKI, présentée par M. Aimé Cotton.

L'étude des concentrations des vapeurs de métaux dans les sels vaporisés dans l'arc électrique <sup>(2)</sup> nous a conduit à l'étude des rayonnements des arcs où se produisent des sifflements. Dans ces arcs des décharges électriques qui ont un caractère disruptif produisent des vaporisations rapides et discontinues des sels fondus sur l'anode.

Dans nos expériences l'anode était une baguette en charbon de 3<sup>mm</sup> de diamètre qui passait par le centre d'une cuvette en porcelaine de 5<sup>cm</sup> de diamètre. La cuvette contenait le sel à étudier qui couvrait l'électrode. La cathode en charbon était placée au-dessus du sel. A proximité de l'arc on avait mis une baguette en charbon perforée suivant sa longueur. Le rayonnement de l'arc passant par le canal de la baguette éclairait la fente du spectrographe. On a fait passer 10 ampères dans l'arc et le sel fondait dans la coupelle. Si le bout de l'anode est maintenu au niveau du liquide le débit du sel vaporisé est constant, la décharge électrique n'est pas troublée, l'arc est silencieux.

Si le sel liquide recouvre l'anode d'une couche de 1 à 2<sup>mm</sup>, le liquide s'évapore rapidement au-dessus de l'anode, le sel fondu afflue des régions environnant l'anode qui fournissent à leur tour des vapeurs. L'arc siffle par suite des interruptions assez régulières de l'arc qui se produisent. En même

---

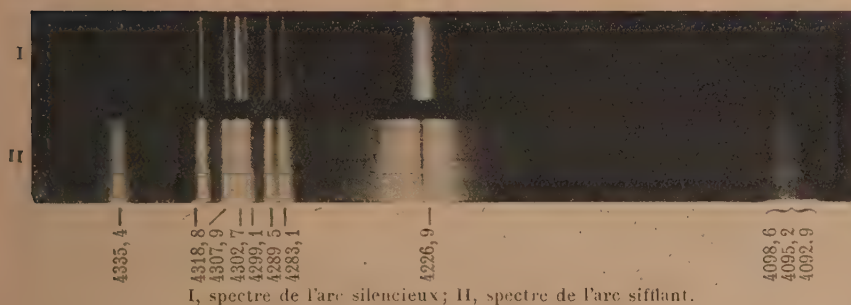
<sup>(1)</sup> Séance du 16 mars 1936.

<sup>(2)</sup> *Comptes rendus*, 201, 1935, p. 1335.

temps la quantité du sel vaporisé étant plus forte les concentrations des vapeurs des métaux des sels dans ces arcs sont plus grandes que dans le cas des arcs silencieux.

Les photographies des spectres (faite avec l'aide de M. Zahraj) montrent les élargissements des raies de Na et de Ca dans le rayonnement des arcs à NaCl et à CaCl<sub>2</sub>.

Spectres des arcs à NaCl.

Spectres des arcs à CaCl<sub>2</sub>.

I, spectre de l'arc silencieux; II, spectre de l'arc sifflant.

Les vapeurs rayonnantes dans les régions très chaudes voisines de l'anode étant entourées de celles qui se trouvent dans les autres régions de l'arc, on observe dans les spectres des raies élargies entourées chacune d'un large fond d'une brillance plus faible qui est due au rayonnement des vapeurs à une plus forte concentration atomique.

Les spectres des arcs silencieux contiennent outre des raies des métaux du sel des raies de CN et d'autres encore; la vitesse de vaporisation du sel liquide dans ces arcs n'est pas suffisante pour que l'air ambiant n'y pénètre pas.

Les élargissements des raies de la série principale de Na dans les arcs



sifflants ont été observés jusqu'à  $2512 \text{ \AA}$  ( $7^{\circ}$  raie de la série  $S_{1/2} - P_{1/2,3/2}$ ) et ceux des raies de Ca sont surtout observables sur les raies de résonance ( $4226,9 \text{ \AA}$ ) et celles des triplets.

Des valeurs des élargissements observés, on conclut que la concentration des vapeurs de Na et de Ca dans l'arc sifflant étudié est une vingtaine de fois plus grande que dans l'arc normal.

Lorsque l'arc fonctionnait avec une intensité de courant  $I$  de 10 ampères, la tension  $V$  entre les électrodes était de 25 volts. Pendant les sifflements de l'arc,  $V$  passe de 25 à 35 volts,  $I$  de 10 à 9 ampères. Lorsque le niveau de NaCl liquide dépasse l'anode de  $3^{\text{mm}}$ ,  $V$  est de 100 volts environ et  $I$  se réduit à 5 ampères.

L'énergie dissipée dans l'arc augmenté quand l'arc siffle, cette énergie est employée en partie à volatiliser une plus grande quantité de sel et il en résulte des accroissements spontanés de  $V$  ou du gradient de potentiel dans l'arc. En conséquence, le spectre est plus riche en raies des vapeurs étudiées et ces raies sont plus intenses, l'énergie n'étant pas employée à exciter des atomes dans l'atmosphère environnante.

**SPECTROSCOPIE.** — *Isolement du triplet  $4358 \text{ \AA}$  de l'arc au mercure pour l'obtention des spectres Raman.* Note de MM. **CHARLES SANNIÉ**, **LUCIEN AMY** et **VLADIMIR POREMSKI**, présentée par M. Charles Fabry.

On utilise le plus souvent en chimie, pour l'obtention des spectres de Raman, la raie  $4358 \text{ \AA}$  du triplet de l'arc de Hg; elle doit, pour cela, être isolée aussi parfaitement que possible. La plupart des auteurs ont cherché surtout à éliminer les raies  $4046$  et  $4077 \text{ \AA}$ , qui provoquent l'apparition de bandes Raman de fréquences comprises entre  $1500$  et  $3200 \text{ cm}^{-1}$  dans la région même où s'observe une partie du spectre excité par  $4358$ .

L'emploi de la raie  $4358$  présente par lui-même un inconvénient important. Les bandes Raman lointaines excitées par cette raie se trouvent dans une région spectrale ( $4700$ - $5200 \text{ \AA}$ ) noyée dans un fond continu plus ou moins intense, propre à l'arc de Hg. D'autre part, les raies  $4916$  et  $4960 \text{ \AA}$ , assez intenses, diffusent sur la plaque et peuvent masquer certaines bandes. Enfin la sensibilité des plaques ordinaires décroît fortement à partir de  $4900 \text{ \AA}$ , et les bandes lointaines peuvent passer inaperçues.

Le plus souvent, on évite ces inconvénients en faisant deux poses, l'une avec  $4358$  en filtrant  $4046$  et  $4077$ , l'autre en éliminant seulement les longueurs d'onde plus courtes que  $4046$ .

Il serait de beaucoup préférable d'obtenir le spectre Raman complet sur un seul cliché. Nous avons pu y parvenir en réalisant un filtre qui isole aussi parfaitement que possible le triplet 4358, à la fois du côté des courtes et des grandes longueurs d'onde. On supprime ainsi l'excitation par 4046 et 4077, le fond continu de l'arc de Hg et les raies 4916 et 4960 Å.

La valeur d'un tel filtre peut se définir par le rapport entre sa densité pour 4358 et celles pour chacune des raies à éliminer, 4046 et 4916.

*Élimination des courtes longueurs d'onde.* — Pour le nitrite de soude, fréquemment employé, le rapport des facteurs de transmission pour les deux raies 4358 et 4046 est d'environ 20. Les autres filtres proposés : verre red purple extra (Corning) et GC 3 (Schott), métadinitrobenzène, ne sont pas meilleurs, ainsi que de nombreuses autres substances dont on connaît l'absorption pour 4047 et que nous avons essayées : phosphotungstate de Na,  $\text{Cr}^3\text{O} \cdot \text{K}^2$ ,  $\text{FeCl}^3$  en solutions aqueuses, hydroquinone, nitraniline dans l'alcool, etc.

Le verre Corning Noviol A est excellent ; le rapport ci-dessus défini est de 70 environ. Mais il faut l'employer sous une épaisseur de  $0^{\text{mm}},2$ , difficile à réaliser. A son défaut, nous avons adopté le *nitrobenzène* pour lequel le rapport est de 60.

*Élimination des grandes longueurs d'onde.* — Nous avons pris comme critère l'affaiblissement de la raie 4916, auquel correspond celui du fond continu situé de part et d'autre de cette raie.

Après essai de nombreuses substances déjà connues : chlorure de didyme, fluorescéine, sulfocyanure de cobalt, bleu Victoria, sulfate de praséodyme, nous avons essayé toute une série de corps bleus en solution : complexes phospho et arsénocéruléomolybdiques,  $\text{MnO}^4\text{K}$ ,  $\text{SO}^4\text{Cu}$  ammoniacal, bleus d'aniline et d'helvétie, cristal-violet, violets de méthyle et de gentiane, verre bleu purple Corning, etc. Le rapport le plus élevé est de 10,8 avec le violet de gentiane.

Nous avons alors songé à utiliser des colorants rouges violacés. Ce sont les *rhodamines* S, 5G et 5G *extra* qui donnent les meilleurs résultats ; les rapports sont égaux respectivement à 15,20 et 19. La rhodamine 5G n'étant plus fabriquée, nous avons adopté la rhodamine 5G *extra*, qui est le chlorure de diméthyl-diamino-*o*-chlorophényldiméthylxanthylum. Ce colorant présente deux maxima d'absorption, le principal à 5312 Å, un second à 4954 Å ; il est transparent dans le jaune et le rouge.

*Utilisation du filtre.* — Le filtre est constitué par une solution de nitrobenzène à 6 pour 100 et de rhodamine 5G *extra* à environ 1 pour 10000, dans

l'alcool éthylique à 96°. Cette concentration correspond, lorsqu'elle est utilisée sous 1<sup>cm</sup> d'épaisseur, à une transmission de 1/1000 pour les raies 4046 et 4916 et 0,95 pour 4538.

On peut, du reste, obtenir telle densité que l'on désire vis-à-vis de l'une ou l'autre des raies 4046 et 4916. Une densité 1 pour chacune de ces raies correspond respectivement à une concentration de 2 pour 100 en nitrobenzène et de 0,03 pour 100 en colorant. Des concentrations doubles, triples, quadruples, ... permettent d'obtenir, indépendamment, les densités deux, trois ou quatre pour chaque raie.

Le filtre s'altère lentement sous l'influence du temps et surtout de la lumière. La transparence du nitro-benzène pour 4358 s'abaisse et le rapport des transmissions pour 4358 et 4046 diminue considérablement. En fait, même pour des poses donnant le spectre Raman complet de l'acétate de soude en solution aqueuse à 40 pour 100, cette altération est négligeable.

L'emploi de ce filtre avec des plaques orthochromatiques permet d'obtenir en une seule pose des clichés sur lesquels on ne voit, en dehors du spectre Raman, que le triplet d'excitation 4358, les raies jaunes de Hg et parfois, mais très faiblement la raie 4916 sans fond continu autour d'elle. L'interprétation d'un tel spectre est des plus aisée.

OPTIQUE. — *Température de l'hélium dans la décharge en haute fréquence.*

Note de M. **JEAN ROIG**, présentée par M. Aimé Cotton.

I. L'étude de la largeur des raies émises par un tube de Geissler donne pour le gaz la même température que pour le milieu extérieur (<sup>1</sup>). La décharge en haute fréquence produit au contraire un échauffement notable des tubes à gaz raréfié. Je me suis proposé de déterminer les températures atteintes par les atomes émetteurs; les mesures n'exigent pas une grande précision car la température de l'enceinte n'est pas absolument uniforme.

II. Les tubes sont placés au centre d'un solénoïde parcouru par des courants de haute fréquence; la longueur d'onde est de 14<sup>m</sup>; il est difficile, dans ces conditions, d'employer un thermomètre à mercure ou un couple thermoélectrique; j'ai utilisé un thermomètre à air.

Le tube à décharge est à double enceinte : un réservoir central en verre mince communique avec l'air extérieur par un capillaire; le tube extérieur

---

(<sup>1</sup>) BUISSON et FABRY, *J. de Phys.*, 2, 1912, p. 450.



est relié à une installation à vide; le gaz s'illumine dans l'espace annulaire compris entre les deux parois. Durant le passage de la décharge le réservoir central se met en équilibre thermique avec le gaz; une partie de l'air qu'il renferme s'échappe; je mesure au refroidissement les variations de volume à pression constante (pesées de mercure) ou les variations de pression à volume constant.

III. Il est intéressant de contrôler ces mesures par des mesures optiques : les anneaux à l'infini produits par une radiation s'estompent et disparaissent quand on fait croître la différence de marche.

Le mouvement thermique des atomes détermine ainsi par effet Doppler un élargissement des raies qui brouille les anneaux pour l'ordre d'interférence limite

$$N = 1,22 \times 10^6 \sqrt{\frac{m}{T}},$$

$m$  est la masse de l'atome émetteur,  $T$  la température absolue du gaz.

Il existe encore d'autres causes d'élargissement dont l'effet s'ajoute au précédent; pour diminuer leur influence, il faut étudier un gaz léger sur lequel l'action de la température sera prépondérante. J'ai employé l'hélium; la raie 6678 est simple; la raie 5876 est un doublet, mais l'une des composantes est très faible et ne gêne pas dans les mesures.

Les anneaux ont été observés avec un interféromètre de Michelson; la séparatrice est assez fortement argentée, pour éliminer un système parasite d'anneaux produits par l'autre face de la séparatrice. Ces mesures comportent deux causes d'erreur :

D'une part, il faut disposer d'une quantité suffisante de lumière; au-dessous d'un certain éclat l'œil apprécie mal la disparition des anneaux. D'autre part, il faut éviter de prendre des sources trop poussées; l'absorption élargit alors les raies et peut même renverser la raie jaune (').

La pureté du gaz a une grande importance dans ces mesures : des traces d'eau ou d'hydrogène gênent considérablement l'illumination de l'hélium; or le tube à réservoir intérieur est très difficile à dégazer, même par chauffage en haute fréquence; j'ai obtenu des résultats satisfaisants en laissant le tube en permanence sur l'installation à vide; les impuretés sont condensées dans les pièges à air liquide, à mesure qu'elles se dégagent.

IV. Le tableau ci-après donne les résultats des mesures; les trois premières colonnes concernant le fonctionnement de l'oscillateur.

(<sup>1</sup>) BURGER, *Zeits. für Physik*, 38, 1926, p. 437.

Tension de plaque (volts).	Courant de grille (milliamp.).	Courant de plaque (amp.).	Pression du gaz (mm.).	Température mesurée (degrés).	Ordre d'inter- férence calculé.	Ordre d'interférence mesuré	
						raie jaune.	raie rouge.
1760...	19	0,190	0,057	187	114 000	108 000	103 000
1840...	15	0,200	0,930	250	106 500	104 000	"
1880...	7	0,160	0,190	210	111 000	108 000	106 000
1800...	12	0,180	0,326	196	113 000	105 000	104 500
2160...	9	0,190	0,318	205	111 500	108 000	104 000
"	"	"	0,088	215	110 500	108 000	"

Bien que les conditions du tube aient varié dans d'assez larges limites, la température est toujours demeurée au voisinage de 200° centigrades; les raies sont légèrement élargies, vraisemblablement par absorption; les écarts entre les ordres d'interférence trouvés par les deux raies sont systématiques et du même ordre que l'écart avec les nombres calculés.

FLUORESCENCE. — *Polarisation de la radiation  $\lambda = 2139 \text{ \AA}$  émise par résonance optique d'un jet d'atomes de zinc.* Note (1) de MM. **PAUL SOLEILLET** et **SERGE NIKITINE**, présentée par M. Pierre Weiss.

Lors de recherches (2) sur la résonance optique de la vapeur de zinc sous l'influence de la radiation  $\lambda = 2139 \text{ \AA}$  ( $1^4\text{S}_0 - 2^1\text{P}_1$ ), l'un d'entre nous avait pu affirmer, dans l'observation à angle droit du faisceau excitateur non polarisé, l'existence d'une polarisation imparfaite.

La mesure a été reprise par les auteurs. La lumière provenant d'un arc au zinc dans le vide, excite, sans filtrage préalable, un jet d'atomes de zinc dans le vide. Dans ces conditions, la résonance de la radiation  $\lambda = 2139 \text{ \AA}$  est seule observable (3). Dans un champ magnétique faible de 0,53 gauss, dirigé suivant la direction du faisceau excitateur, la polarisation des faisceaux émis à angle droit de ce dernier est de 74 pour 100, l'orientation du maximum étant dans le plan des vibrations excitatrices. Il est à présumer, comme le laisse croire un travail préalable (4) sur une raie de réso-

(1) Séance du 16 mars 1936.

(2) P. SOLEILLET, *Comptes rendus*, 187, 1928, p. 723.

(3) P. SOLEILLET, *Comptes rendus*, 195, 1932, p. 372.

(4) P. SOLEILLET et S. NIKITINE, *Comptes rendus*, 201, 1935, p. 201.

nance d'un autre métal, que le nombre serait le même dans le cas de l'excitation de vapeur non dirigée.

Ce nombre, rapproché de celui, 67 pour 100, trouvé<sup>(1)</sup> pour la polarisation dans des conditions analogues de la radiation  $\lambda = 3076 \text{ \AA}$  ( $1^1S_0 - 2^3P_1$ ) du zinc, pose la question de la raison de cette polarisation imparfaite. Faut-il en conclure, comme pour le cadmium, l'existence d'isotopes impairs dont la structure hyperfine des niveaux énergétiques serait responsable de la dépolarisation observée. Mais la proportion exigée de ces isotopes paraît peu compatible avec ce que l'on sait des isotopes du zinc.

PHOTOCIMIE. — *Sur le rayonnement émis dans la déshydratation et l'hydratation du sulfate de quinine.* Note de MM. **RENÉ AUDUBERT** et **M. PROST**, présentée par M. Jean Perrin.

La déshydratation et l'hydratation du sulfate de quinine sont accompagnées de phénomènes complexes. A côté de la faible luminescence visible on observe une émission de petits ions très facilement absorbables (parcours de l'ordre du micron à la pression atmosphérique)<sup>(1)</sup>.

Nous nous sommes demandé s'il n'y avait pas aussi émission de rayonnement ultraviolet. L'expérience a été faite en utilisant comme dispositif de détection un compteur photoélectrique à CuI, qui, ainsi que l'un de nous l'a montré<sup>(2)</sup>, est sensible à des énergies de l'ordre de  $10^{-10}$  erg/sec/cm<sup>2</sup> dans un domaine spectral s'étendant environ de 2500 Å à 2000 Å; la couche de sulfate de quinine étant étendue sur un disque chauffant de 4 cm de diamètre, à 2 cm de la cellule.

Au cours des transformations du sulfate, on observe un très fort accroissement du nombre de décharges dans la photocellule (nombre qui est au minimum plusieurs dizaines de fois supérieur à celui de la fréquence spontanée à l'obscurité).

Les résultats essentiels que nous avons obtenus sont les suivants :

1° Pour une préparation donnée, dans des conditions de chauffage et de

(<sup>1</sup>) M. CURIE et M. PROST, *Comptes rendus*, 192, 1930, p. 1729; M. PROST, *Comptes rendus*, 201, 1935, p. 143.

(<sup>2</sup>) RENÉ AUDUBERT, *Comptes rendus*, 200, 1934, p. 389; *Journal de Physique*, 6, 1935, p. 451.



refroidissement déterminées, le phénomène est bien reproductible <sup>(1)</sup> tant dans sa grandeur que dans son allure, aussi bien à la déshydratation qu'à l'hydratation.

2° L'émission qui accompagne l'hydratation est 6 à 8 fois plus grande que celle liée à la déshydratation.

3° Si l'on compare entre elles des préparations d'épaisseur différentes, l'intensité de l'émission est sensiblement constante, du moins pour des couches continues, qui ne peuvent, du reste, être obtenues qu'à partir d'une densité supérieure à  $2,5 \cdot 10^{-3}$  g/cm<sup>2</sup>. Aussi est-on amené à conclure que le rayonnement enregistré provient des couches superficielles.

4° Comme on pouvait s'y attendre, l'action d'un champ magnétique même intense n'exerce aucune influence sur le phénomène.

On peut songer que des modifications dans la structure cristalline peuvent pour une part, particulièrement lors de la déshydratation, être responsables de l'émission de rayonnement ultraviolet; mais, en ce qui concerne l'hydratation, il est normal d'admettre que la majeure partie de l'effet est liée à la fixation des molécules d'eau par la molécule de sulfate de quinine. Dans cette hypothèse, il est intéressant de comparer l'énergie du rayonnement à celle due à la chaleur de la réaction.

Dans un calcul d'ordre de grandeur, si l'on considère une couche d'épaisseur assez mince pour pouvoir négliger l'absorption par les parties profondes, on peut, à partir de la sensibilité absolue de la cellule <sup>(2)</sup>, évaluer l'énergie ultraviolet  $W_1$  émise; d'autre part, la chaleur d'hydratation étant 14900 calories, on peut calculer l'énergie  $W_2$  correspondant au poids de substance utile.

On trouve ainsi pour le rapport  $W_1/W_2$  des valeurs comprises entre  $10^{-13}$  et  $10^{-14}$ . L'effet ultraviolet ne représentait donc qu'une fraction extrêmement petite de l'énergie libérée dans l'hydratation. Il est intéressant de remarquer que l'on obtient un ordre de grandeur analogue dans le rendement des émissions dues à des phénomènes très différents tels que les réactions chimiques, les oxydations anodiques et l'effet Reboul.

Si les deux effets correspondant à l'hydratation et à la déshydratation ne sont pas de même origine, il y a de grandes chances pour que les rayonnements émis dans ces deux cas aient des domaines spectraux

---

<sup>(1)</sup> A condition de tenir compte des variations, toujours possibles, de la sensibilité du compteur au cours du temps.

<sup>(2)</sup> RENÉ AUDUBERT, *Comptes rendus*, 200, 1935, p. 918.

d'émissions différentes. Quoi qu'il en soit, ces premières expériences mettent en évidence d'une manière indiscutable l'existence parmi les effets complexes accompagnant les transformations du sulfate de quinine d'un rayonnement ultraviolet compris entre 2500 et 2000 Å.

RADIOCHIMIE. — *Influence de la nature et de la position des groupements sur le photopotential des amines aromatiques substituées.* Note de M<sup>lle</sup> HOANG THI NGA, présentée par M. Jean Perrin.

Dans une étude précédente sur l'effet photovoltaïque des substances organiques, nous avons constaté que le photopotential instantané existe seulement pour certaines molécules, notamment celles qui contiennent un groupement ayant un ou plusieurs atomes d'azote (<sup>1</sup>), telles que les amines, les amides, les oximes, les semi-carbazones. D'autre part l'expérience a montré que c'est surtout avec les amines que l'effet est net et reproductible, ce qui nous a amené à regarder la fonction NH<sup>2</sup> comme un groupement photoélectroactif sélectionné (<sup>1</sup>). En partant de cette considération, nous avons voulu voir ce qui arriverait pour des amines aromatiques substituées, telles que les anilines halogénées, méthylées, nitrées selon que le deuxième groupement est en position ortho, méta ou para par rapport à la fonction NH<sup>2</sup>.

Ces substances ont été étudiées à l'état pur, en solution N/20, sur support de Pt. Comme elles absorbent toutes dans le proche ultraviolet, nous avons employé comme source lumineuse une lampe à vapeur de Hg. D'autre part, les courbes d'absorption d'une même série ont généralement leurs maxima voisins, on est assuré, pour une même source de lumière, que les quantités d'énergie absorbées sont pour toutes les substances sensiblement les mêmes, ce qui donne un sens à la comparaison des photopotentiels instantanés mesurés. Les mesures ont été faites à la température de 18° dans des solutions aqueuses de IK, ClK, SO<sup>4</sup>K<sup>2</sup>, SO<sup>4</sup>Cu, HCO<sup>2</sup>Na, ClO<sup>3</sup>K à N/200.

A part les iodanilines, tous ces corps se sont révélés stables pendant les mesures, et nous avons constaté, pour toutes les séries de substances étudiées, que l'effet augmente nettement quand on passe des composés ortho aux composés méta, mais entre ces derniers et les composés para, le photopotential ne présente presque pas de différence ; aux erreurs d'expériences

---

(<sup>1</sup>) M<sup>lle</sup> HOANG THI NGA, *J. Chim. phys.*, 32, 1935, p. 734.

près, les composés méta et para ont pratiquement la même sensibilité photovoltaïque. Si l'on cherchait à rapprocher ces faits des propriétés chimiques de ces molécules, on pourrait se demander s'il n'y aurait pas un lien entre l'effet photovoltaïque d'une part et la réactivité chimique d'autre part. On sait, en effet, que dans les composés ortho, l'influence mutuelle des deux groupements voisins retentit souvent profondément sur le processus réactionnel, lequel est différent quand les groupements sont loin les uns des autres, comme c'est le cas dans les composés méta et para.

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Radioactivité artificielle de l'étain.*

Note <sup>(1)</sup> de M. M. E. NAHMIAS, présentée par M. Jean Perrin.

En dehors de quelques éléments légers (Li, Be, B, C, N, O) et des gaz rares il existe quelques éléments lourds, dont l'étain et le plomb qui jusqu'ici n'ont montré aucune activité induite à la suite d'irradiation par des neutrons. Certains éléments, dont le bismuth <sup>(2)</sup>, donnent des effets encore discutés, mais pour le plomb et l'étain rien n'avait encore été observé.

Je me proposais, pour étudier les gaz rares, d'irradier un compteur Geiger-Muller en étain et rempli avec différents gaz. En essayant le compteur, rempli d'air à la pression de 5<sup>cm</sup> de mercure, au point de vue de son fonctionnement, j'ai voulu vérifier que l'étain était bien inactif après irradiation par une source de 300-200 millicuries de (Radon + Be). J'ai au contraire constaté qu'il présentait une activité faible mais non négligeable décroissant avec une période d'environ 6 minutes.

J'avais utilisé comme paroi du compteur du tube d'étain commercial (compteur 1) de 2<sup>mm</sup> d'épaisseur, d'un diamètre extérieur de 16<sup>mm</sup> et long de 55<sup>mm</sup>. Les isolants étaient constitués par de l'ambre, le fil intérieur était en tungstène et les bornes sur les bouchons d'ambre en laiton. Désirant éliminer une activité possible de tous ces accessoires j'ai fait un compteur semblable en plomb. Aucune activité induite n'a pu être décelée avec ce compteur. J'ai alors fait un autre compteur avec une paroi d'étain chimiquement pur (compteur 2). Le phénomène est resté absolument identique.

---

<sup>(1)</sup> Séance du 16 mars 1936.

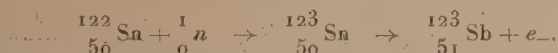
<sup>(2)</sup> L. SOSNOWSKI, *Comptes rendus*, 200, 1935, p. 1027; P. PREISWERK et VON HALBAN jun., *Comptes rendus*, 201, 1935, p. 722.



Différentes pressions d'air à l'intérieur du compteur pas plus que la substitution à cet air de l'argon <sup>(1)</sup> n'ont eu d'effet sur l'activité observée. Celle-ci est donc bien due à l'étain et non aux autres éléments du compteur. Quant aux impuretés de l'étain, le fait d'avoir observé une activité identique avec le compteur 1, certainement moins pur que le compteur 2 rend cette hypothèse très peu probable. D'ailleurs les impuretés possibles ne donnent pas une activité décroissant avec une période de 6 minutes.

J'ai irradié les compteurs 1 et 2, soit dans l'air soit en les plaçant avec la source au centre d'un cylindre en paraffine de 20<sup>cm</sup> de haut et 20<sup>cm</sup> de diamètre. Avec la paraffine l'effet résiduel est environ trois fois plus important que dans l'air. Le compteur 1 donné comme mouvement propre 30 impulsions <sup>(2)</sup> par minute dues au rayonnement cosmique, à l'activité du laboratoire et aux impuretés radioactives de longues périodes ayant contaminé le compteur. A la suite d'une irradiation dans la paraffine le compteur donne une activité supplémentaire de 70 impulsions par minute. Pour l'irradiation dans l'air, cette activité n'est que de 25 impulsions par minute immédiatement après l'enlèvement de la source. J'ai fait des irradiations variant de une minute à 12 heures. Après une demi-heure d'irradiation, l'activité induite n'augmente plus.

L'effet protonique tend à prouver qu'il y a capture du neutron ralenti. La réaction suivante est par conséquent la plus probable :



L'isotope <sup>122</sup> de l'étain existant en faible proportion (5 pour 100) expliquerait le faible rendement de cette émission.

Vu la faible activité <sup>(3)</sup> du détecteur, ici constitué par le compteur lui-même [un électron par minute par centimètre carré avec 100 mc. de (Rn + Be) dans la paraffine], on comprend pourquoi on n'observe pra-

<sup>(1)</sup> Cette partie des expériences a été faite en collaboration avec M. La Goldstein, comme préliminaire pour l'étude des gaz rares.

<sup>(2)</sup> L'enregistrement est fait au moyen d'un amplificateur du type Rossi, à deux étages, transformateur, thyatron et numérateur téléphonique convenablement modifié.

<sup>(3)</sup> A titre de comparaison je signale qu'un compteur d'aluminium semblable, irradié dans les mêmes conditions, sans paraffine, pendant 5 minutes, donne 200 impulsions en plus du mouvement propre, et que 1<sup>cm</sup><sup>2</sup> d'argent activé dans le cylindre de paraffine pendant une minute et amené devant le compteur en Al (paroi 0<sup>mm</sup>,2) 20 secondes après l'éloignement de la source, donne encore 250 impulsions dans la première minute.

tiquement rien en irradiant de l'étain que l'on amène ensuite devant un compteur. Il se peut aussi que des électrons émis soient peu énergiques.

La faible émission observée a l'inconvénient de donner des courbes de décroissance à partir desquelles on ne peut pas déduire une valeur précise de la période  $T$ . Ainsi pour cinq décroissances logarithmiques on trouve des périodes allant de 5,5 à 12 minutes (moyenne 8,5 minutes). Par contre en employant la méthode suivante <sup>(1)</sup> on a une meilleure précision. On compte le nombre  $n$  d'impulsions de  $t_0$  à  $t_1$  (en prenant  $t_1 - t_0 = \tau$ , environ 1,6 fois la valeur de la période déduite des courbes de décroissance). Si  $N$  représente le nombre total d'impulsions enregistrées jusqu'à la décroissance pratiquement complète du produit (quatre fois la période) on a

$$\frac{n}{N} = e^{-\frac{\tau}{T}}.$$

Je trouve ainsi des périodes comprises entre 5,3 et 7,1 minutes, avec une moyenne de 6 minutes.

RADIOACTIVITÉ. — *Entraînement du protactinium par le titane et méthode de fractionnement.* Note de M<sup>me</sup> EMMANUEL-ZAVIZZIANO, présentée par M. Jean Perrin.

*Purification chimique du précipité de titane protactinifère.* — Nous avons montré <sup>(2)</sup> qu'on peut réaliser l'entraînement de Pa en hydrolysant une solution acide protactinifère de sulfate de titane en présence de  $\text{SO}^2$ . Mais, lorsqu'on opère avec une solution de minerai (pechblende) contenant des métaux tels que Sn, Bi, Pb, etc., ceux-ci sont également entraînés dans l'hydrolyse. Nous avons donc essayé de les éliminer, en les précipitant à l'état de sulfures par  $\text{H}^2\text{S}$  en milieu acide, avant d'effectuer l'hydrolyse du sulfate de titane; mais la perte en Pa que nous avons constatée nous a fait renoncer à ce procédé. Cette perte est due bien plutôt à une adsorption qu'à la formation d'un *sulfure* insoluble de Pa. Nous avons pu voir, en effet, que la formation d'un précipité quelconque dans un milieu acide autre que FH (le meilleur solvant de Pa) comportait toujours une perte en Pa.

Nous avons alors tâché de mettre en solution les impuretés chimiques en

<sup>(1)</sup> R. PEIERLS, *Proc. Roy. Soc.*, 149, 1935, p. 467.

<sup>(2)</sup> *Comptes rendus*, 200, 1935, p. 1843.

gardant insoluble l'hydrate de titane protactinifère. Comme c'était l'étain qui constituait la principale impureté, nous comptons l'enlever en transformant son hydrate en stannate soluble par une solution normale de soude agissant à douce température. Mais il n'est ainsi que partiellement éliminé. Aussi avons-nous traité l'ensemble des hydrates de Ti, Sn, Bi, Pb par du sulfure d'ammonium jaune, qui laisse l'hydrate de Ti intact et transforme celui de Sn en polysulfure soluble et ceux de Bi et de Pb en sulfures insolubles. De cette manière, la totalité de Sn passe en solution en abandonnant tout le Pa dans le précipité d'hydrates et de sulfures. Si l'on acidule, en effet, la solution de sulphydrate d'ammonium, le sulfure de Sn précipité se montre tout à fait inactif.

Le mélange d'hydrates et de sulfures est traité sur filtre par FH dilué; les hydrates de Ti et de Pa s'y dissolvent, tandis que les sulfures de Bi et de Pb restent isolubles. On n'a plus qu'à débarrasser cette solution fluorhydrique des impuretés radioactives.

*Purification radioactive.* — Nous avons apporté une certaine variante à la méthode indiquée dans la précédente Note. Au lieu d'ajouter les entraîneurs des radioéléments autres que Pa dans la solution fluorhydrique elle-même, dans laquelle ils sont insolubles (ce qui l'en débarrasse assez mal), nous avons préféré opérer de la façon suivante : à la solution fluorhydrique, on ajoute 1<sup>cm</sup><sup>3</sup> de  $\text{SO}^4\text{H}^2$  concentré, on évapore complètement FH, on reprend par l'eau et l'on précipite par  $\text{AmOH}$ . On dissout l'hydrate obtenu dans  $\text{ClH}$ , et c'est dans cette solution qu'on ajoute quelques gouttes de solutions à 1 pour 100 de nitrates de La, Bi, Th, Pb, Ba. On précipite alors le tout par  $\text{AmOH}$  et  $\text{SO}^4\text{Am}^2$  à chaud, on lave, et l'on ne dissout sur filtre par FH que l'hydrate de Ti et celui de Pa. On répète trois à quatre fois toute la suite des opérations : redissolution dans  $\text{FH} + \text{SO}^4\text{H}^2$ , évaporation de FH, et l'on débarrasse ainsi complètement la préparation protactinifère des autres corps radioactifs.

*N. B.* — Lors de la redissolution dans FH des hydrates précipités par  $\text{AmOH}$ , il faut laver ces derniers très soigneusement au moyen de  $\text{SO}^4\text{Am}^2$  à 2 pour 100, de façon à ne laisser aucune trace d' $\text{AmOH}$ . Celle-ci donnerait en milieu fluorhydrique des fluorures doubles de Pa et d'Am d'une part, de Ti et d'Am d'autre part, qui ne seraient ensuite ni hydrolysables ni complètement précipitables par  $\text{AmOH}$ . En pareil cas, on décomposerait ces fluorures, après évaporation de FH de la solution, en continuant à les chauffer en présence de  $\text{SO}^4\text{H}^2$ , jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de dégagement de FH.



*Concentration en protactinium.* — Nous avons essayé au début d'enrichir nos préparations protactinifères en Pa par des hydrolyses successives dans des milieux de plus en plus acides. Nous avons dû renoncer assez tôt à ce mode de fractionnement, parce que les solutions qui accompagnaient les précipités étaient colloïdales et renaient une grosse partie de Pa.

Nous avons alors choisi un autre procédé : lorsqu'on peroxyde par  $\text{H}_2\text{O}_2$  du titane, en solution sulfurique plus ou moins acide et étendue, et qu'on chauffe jusqu'à l'ébullition, on constate qu'une partie seulement du titane précipite à l'état de peroxyde jaune, en entraînant une certaine proportion de Pa. Les quantités de Ti et de Pa précipitées varient avec la concentration en acide, la proportion de  $\text{H}_2\text{O}_2$  employée et le temps de chauffage.

Nous avons commencé par n'ajouter que très peu de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , deux ou trois gouttes de perhydrol pour 900<sup>cm<sup>3</sup></sup> de solution, mais dans des solutions d'acidités différentes.

1° Partis d'une préparation de  $\text{TiO}^2$  — Pa d'activité 40 fois plus forte que  $\text{U}^3\text{O}^8$ , nous avons obtenu en solution 0,03 N environ, portée à 85° pendant une demi-heure, une nouvelle préparation d'activité 52, après avoir éliminé 23 pour 100 de  $\text{TiO}^2$  inactif;

2° Dans une solution d'acidité normale, après 3/4 d'heure d'ébullition, la préparation précédente, d'activité 52, a donné un produit dont l'activité était de 135, soit 2,6 fois plus forte que celle dont on était parti; 69 pour 100 de  $\text{TiO}^2$  étaient éliminés, mais renaient par contre 12 pour 100 de Pa.

Lorsqu'on ajoute un excès de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , on constate au bout d'un certain temps de chauffage que la coloration jaune-orangé s'atténue très fortement et demeure pâle, malgré la présence de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Celle-ci doit jouer, probablement, le rôle de réducteur et décomposer à nouveau le complexe formé. Le titane précipite alors en grande quantité, ce qui n'offre aucun intérêt au point de vue du fractionnement.

Nous poursuivons en détail la mise au point complète de ce mode d'enrichissement.

RADIOACTIVITÉ. — *Mesures calorimétriques de l'énergie de désintégration dans la famille de l'actinium.* Note (1) de M. ALEX SANIELEVICI, présentée par M. J. Perrin.

1. J'ai mesuré, à l'aide d'un microcalorimètre adiabatique (2), l'effet thermique du rayonnement de l'Ac en équilibre, contenu dans un oxyde de lanthane actinifère radioactivement pur. Le produit était étalé sur une surface de 5<sup>mm</sup> de rayon, au centre d'un disque d'Al de 40<sup>u</sup> d'épaisseur qui constituait le plan équatorial d'une coquille hémisphérique en Al de 1<sup>mm</sup> de paroi et 11<sup>mm</sup> de diamètre. Dans ce système, les rayons  $\alpha$  et de recul sont complètement absorbés; les rayons  $\beta$  sont totalement absorbés dans l'angle  $2\pi$ , l'absorption dans 40<sup>u</sup> Al étant négligeable; l'énergie des rayons  $\gamma$  émis dans le même angle est absorbée en partie. On a donc

$$\Delta Q_1 = E(\alpha + r) + \frac{1}{2} E_\beta + \frac{x}{2} E_\gamma.$$

La sphère est ensuite complétée à l'aide d'une deuxième coquille. Le débit de chaleur observé sera évidemment

$$\Delta Q_2 = E(\alpha + r) + E_\beta + x E_\gamma.$$

Ces équations donnent immédiatement  $E(\alpha + r)$  et  $E_\beta + x E_\gamma$ . Les moyennes de trois séries de mesures sont, par milligramme de produit.

$$E(\alpha + r) = 7,15 \cdot 10^{-3} \text{ calg. h}^{-1},$$

$$E_\beta + x E_\gamma = 0,28 \cdot 10^{-3} \text{ calg. h}^{-1} = 3,9 \text{ pour } 100 E(\alpha + r)$$

2. J'ai mesuré l'effet thermique du rayonnement de  $\text{Ac} \rightarrow \text{Ac C}''$  absorbé dans des écrans sphériques (3) de Pb, de 2, 5, 8, 10, 20 et 35<sup>mm</sup> de paroi. Les débits de chaleur observés dans ces conditions représentent l'énergie  $E(\alpha + r) + E_\beta$  des rayons  $\alpha$ , de recul et  $\beta$ , plus une proportion de plus en plus grande d'énergie  $\gamma$ . Les différences entre les débits thermiques expérimentaux et  $E(\alpha + r)$ , calculables d'après les résultats du paragraphe 1, permettent de tracer la courbe d'absorption de l'énergie  $\gamma$  dans des épaisseurs croissantes de Pb. Cette courbe fournit par extrapolation la limite supé-

(1) Séance du 9 mars 1936.

(2) AL. SANIELEVICI, *J. Chim. phys.*, 30, 1930, p. 513-527.

(3) I. ZLOTOWSKI, *J. de Phys. et le Radium*, 6, 1935, p. 242-252.

rière de  $E(\beta + \gamma)$ , correspondant à l'absorption totale des rayons  $\gamma$ . On trouve

$$\lim. \sup. E(\beta + \gamma) = 10,0 \text{ pour } 100 E(\alpha + r).$$

D'autre part, le rayonnement  $\gamma$  de  $\text{Ac} \rightarrow \text{AcC''}$  filtré à travers  $20^{\text{mm}}$  Pb se comporte comme pratiquement homogène, avec un coefficient  $\mu/\rho = 0,08$ . M<sup>me</sup> P. Curie et P. Savel <sup>(1)</sup> ont trouvé par la méthode d'ionisation :  $\mu/\rho = 0,076$ .

3. J'ai mesuré le débit thermique du rayonnement de  $(\text{AcB} + \text{C} + \text{C''})$  absorbé dans un écran hémisphérique en Al de  $1^{\text{mm}}$  de paroi. Les sources préparées par activation dans An, donnent  $T_{\text{AcB}} = 35,8$  minutes ( $\pm 2$  pour 100) en bon accord avec la période 36,0 minutes actuellement admise. La différence entre le débit thermique mesuré à un instant donné et l'énergie des rayons  $\alpha$  et de recul émis au même instant par l'actinium C de la source (énergie calculable à partir du nombre et de l'énergie connus des particules  $\alpha$ ) représente l'énergie des rayons  $\beta$  de  $\text{AcB} + \text{C''}$ , plus celle de la fraction de rayonnement  $\gamma$  absorbée dans  $1^{\text{mm}}$  Al. L'énergie moyenne des rayons  $\beta$  de  $\text{AcC''}$  étant  $4,7 \cdot 10^5 \text{ eV}$  <sup>(2)</sup>, on calcule que l'énergie moyenne des rayons  $\beta$  de  $\text{AcB}$  est  $3,7 \cdot 10^5 \text{ eV}$  ( $\pm 3$  pour 100) (M. Lecoïn a trouvé, d'après détente Wilson  $3,6 \cdot 10^5 \text{ eV}$ ). Notre calcul néglige la fraction d'énergie du rayonnement  $\gamma$  associé qui est absorbée dans  $1^{\text{mm}}$  Al; l'excellente concordance des nombres ci-dessus montre que cette fraction d'énergie est inférieure aux erreurs expérimentales. En définitive l'énergie  $E\beta(\text{AcB} + \text{AcC''})$  des rayons  $\beta$  primaires de  $\text{Ac} \rightarrow \text{AcC''}$  représente 2,6 pour 100 de l'énergie  $E(\alpha + r)$  des rayons  $\alpha$  et de recul émis par cette famille radioactive.

4. Les résultats ci-dessus permettent de répartir comme suit l'énergie du rayonnement total de  $\text{Ac} \rightarrow \text{AcC''}$  :

Rayons $\alpha$ et de recul.....	90,9 pour 100
» $\beta$ primaires.....	2,4 »
» $\gamma$ et $\beta$ secondaires.....	6,7 »
	<hr/> 100,0 »

Un calcul approximatif basé sur la structure fine  $\alpha$  de  $\text{Ac} \rightarrow \text{AcC''}$  <sup>(3)</sup>

<sup>(1)</sup> *J. de Phys. et le Radium*, **8**, 1933, p. 457-458.

<sup>(2)</sup> M. LECOÏN, *Comptes rendus*, **200**, 1935, p. 1931.

<sup>(3)</sup> M<sup>me</sup> P. CURIE et S. ROSENBLUM, *Comptes rendus*, **196**, 1933, p. 1598.



permet d'évaluer à 2 pour 100  $E(\alpha + r)$  au maximum, l'énergie  $\gamma$  correspondant à l'excitation des noyaux, consécutive à l'émission des particules  $\alpha$  moins rapides. La grande importance de la structure fine  $\alpha$  dans la famille de l'actinium rendrait donc compte d'un peu moins du tiers de l'énergie  $\gamma$  effectivement émise.

RADIOACTIVITÉ. — *Sur le spectre continu  $\beta$  de l'actinium B.*

Note (1) de M. MARCEL LECOIN, présentée par M. Jean Perrin.

Le spectre continu des rayons  $\beta$  de l'AcB a été étudié au moyen de l'appareil Wilson selon une méthode déjà décrite (2).

L'AcB pur est déposé par activation sur une languette de cellophane de 0<sup>mm</sup>,08 d'épaisseur : cette languette était substituée pendant une seconde environ à une plaque métallique de grande surface, placée à 1<sup>cm</sup> au-dessus d'un produit d'actinium ; une tension de 800 v. étant établie entre la languette ou la plaque et le produit. On obtient ainsi de l'actinium B initialement pur ainsi qu'on le contrôle en suivant la croissance du rayonnement  $\alpha$  de l'AcC à l'électroscope.

La languette est ensuite introduite à l'intérieur de la chambre de Wilson et la détente effectuée aussitôt ; l'intervalle de temps séparant l'activation de la détente étant toujours inférieur à 45 secondes. Le calcul montre que dans ces conditions le rapport du nombre de désintégrations  $\alpha$  de l'AcC au nombre de désintégrations  $\beta$  de l'AcB dans l'intervalle de temps  $dt$  doit être inférieur à 20 pour 100 et qu'il en est de même pour le rapport du nombre de désintégrations  $\beta$  de l'AcC' au nombre de désintégrations  $\beta$  de l'AcB. Ce résultat est confirmé expérimentalement par la statistique du nombre de rayons  $\alpha$  dus à la désintégration de l'AcC apparaissant sur les clichés : 200 rayons  $\alpha$  ont été photographiés pour 1150 rayons  $\beta$  n'ayant pas traversé la cellophane.

Pour s'assurer d'autre part que l'AcB déposé ainsi s'est bien toujours trouvé initialement pur, 2 statistiques différentes ont été faites : la première avec les clichés comportant moins de 1  $\alpha$  pour 4  $\beta$ , la seconde avec ceux pour lesquels la proportion de  $\alpha$  est supérieure : les deux statistiques qui

(1) Séance du 9 mars 1936.

(2) *Comptes rendus*, 197, 1933, p. 405 ; 200, 1935, p. 1931.

portent à peu près sur le même nombre de rayons coïncident aux erreurs statistiques près.

La figure 1 représente en pointillé la courbe de répartition spectrale des rayons  $\beta$  de AcB accompagnée de 20 pour 100 d'AcC'' telle qu'elle résulte de la statistique; la courbe en traits pleins correspond au spectre de l'AcB

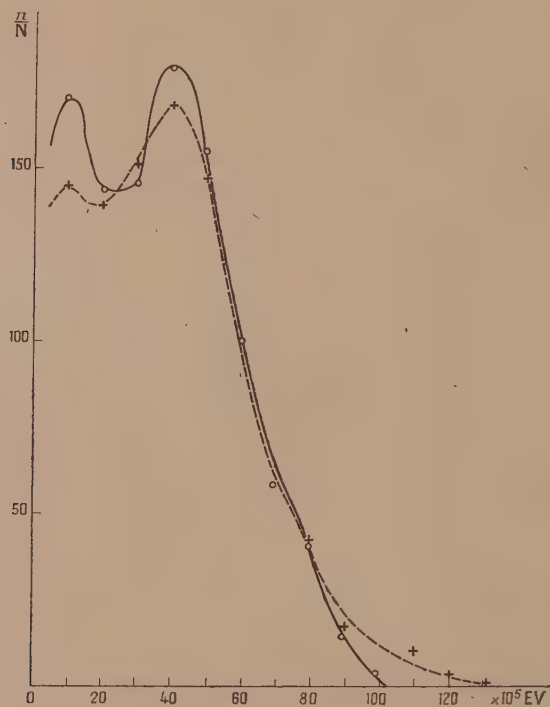


Fig. 1.

pur, la correction de 20 pour 100 d'AcC'' étant faite à partir du spectre continu que j'ai déjà publié <sup>(1)</sup>. Cette courbe montre un maximum pour  $E = 5 \cdot 10^5$  eV. La figure 2 représente la courbe obtenue en portant en ordonnées le nombre représentant le produit  $n/N$  par l'énergie moyenne de ces  $n$  rayons. Cette courbe délimite une surface mesurant l'énergie moyenne des désintégrations pour l'AcB. Cette énergie est de  $3,6 \cdot 10^5$  eV.

(<sup>1</sup>) *Comptes rendus*, 200, 1935, p. 1931.

en accord avec le nombre obtenu par M. Sanilievici par une méthode calorimétrique (voir la Note ci-dessus). Cette courbe se termine comme celle de l'AcC'' et celle du MTh<sub>2</sub> par une partie rectiligne coupant l'axe

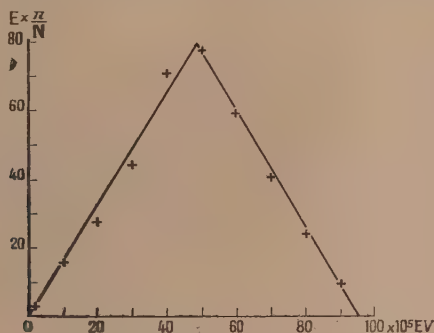


Fig. 2.

des abscisses au point  $E = 9,5 \cdot 10^6$  eV. Par analogie avec ce qui se passe avec l'AcC'' et le MTh<sub>2</sub>, nous admettons que ce point caractérise la limite supérieure du spectre de l'AcB.

#### CHIMIE PHYSIQUE. — Sur une constante générale de Van der Waals.

Note (1) de M. **RAYMOND LAUTIÉ**, présentée par M. Georges Urbain.

Van der Waals (2) avait admis, d'après la théorie des états correspondants, que la tension de vapeur  $P$  était reliée à la température absolue  $T$ , par

$$(1) \quad \log \frac{P_c}{P} = a_1 \left( \frac{T_c}{T} - 1 \right).$$

Si la valeur expérimentale de  $(a_1)$  n'était pas comprise entre 2,8 et 3,2 il fallait en conclure que le liquide n'était pas normal. Cette façon de voir n'est pas suffisamment correcte. En partant de la formule classique de W. Nernst (3) :

$$(2) \quad M\lambda = RT^2 \frac{dP}{dT} \left( 1 - \frac{P}{P_c} \right),$$

(1) Séance du 9 mars 1936.

(2) *Kontinuität des gasförmigen und flüssigen zustandes*, 1899, p. 147.

(3) *Gött. Nachr.*, Heft I, 1906.

où  $M\lambda$  est la chaleur latente moléculaire de vaporisation et en remarquant qu'au voisinage et au-dessous de la température absolue d'ébullition normale  $T_c$ , (1) représente bien les phénomènes, pourvu qu'on ne suppose rien sur  $(a_1)$ , j'obtiens

$$(3) \quad a_2 = \frac{M_c \lambda_c}{4,571 T_c \left(1 - \frac{1}{P_c}\right)},$$

où  $M_c$ ,  $\lambda_c$ ,  $T_c$  et  $P_c$  sont respectivement la masse moléculaire de la vapeur à  $T_c$ , la chaleur latente de vaporisation à  $T_c$ , la température absolue critique et la pression critique en atmosphères. Si la théorie est exacte  $a_1 = a_2$ .

	H <sup>2</sup> .	Ar.	O <sup>2</sup> .	S <sup>2</sup> C.	C <sup>2</sup> H <sup>2</sup> F.	O(C <sup>2</sup> H <sup>2</sup> ) <sup>2</sup> .	H <sup>2</sup> O.	C <sup>2</sup> H <sup>2</sup> OH.	C <sup>3</sup> H <sup>2</sup> OH.
$a_2 \dots$	1,55	2,16	2,40	2,63	3,06	3,10	3,34	4,0	4,1
$a_1 \dots$	1,60	2,20	2,45	2,60	3,10	3,30	3,50	4,2	4,8
K. ..	4,0	4,3	4,1	4,4	4,3	4,3	4,3	4,8	4,2

L'accord est satisfaisant même pour les liquides anormaux (eau, alcools) bien qu'on remarque une légère polymérisation de la vapeur; mais la règle de Van der Waals ne s'applique pas aux liquides normaux à température critique au-dessous de 300°K. ou au contraire trop élevée.

$P_c$  étant grand, on a en général sensiblement

$$(4) \quad K = \frac{M_c \lambda_c}{a_1 T_c},$$

avec K voisin de 4,3.

Par ailleurs, j'ai trouvé empiriquement que

$$(5) \quad \frac{M_c \lambda_c}{T_c} = 3,589 \log T_c + 1,13 + 0,00559 T_c,$$

relation quelque peu analogue à celle de R. de Forcrand (1) relative à  $M_c \lambda_c / T_c$  et qui pourra être étendue aux liquides normaux dont  $T_c > 800^\circ\text{K}$ . par addition d'un terme en  $T_c^2$  quand les données expérimentales le permettront. Par introduction de (5) dans (3) ou (4), on voit que  $(a_2)$  et donc  $(a_1)$  sont des fonctions croissantes de  $T_c$ . A partir de ce fait et de la relation de Guldberg  $T_c/T_c = 3/2$ , j'ai été amené à rechercher une formule empirique de même domaine de validité

$$(6) \quad a_3 = 0,7621 \log T_c + 0,5822 + 0,001322 T_c,$$

d'un usage plus commode que (1) et que celle dérivée de (3) et (5), parce que  $T_c$  est mieux connu que  $T_c$ .

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 7<sup>e</sup> série, 28, 1903, p. 384.



	$a_2$	$a_3$		$a_2$	$a_3$
He.....	1,44	1,06	C <sup>6</sup> H <sup>6</sup> .....	2,96	3,0
H <sup>2</sup> .....	1,55	1,60	CHCl <sup>3</sup> .....	3,0	2,95
N <sup>2</sup> .....	2,39	2,15	H <sup>2</sup> O.....	3,34	3,05
Ar.....	2,16	2,20	Acétate de propyle.....	3,5	3,05
O <sup>2</sup> .....	2,40	2,2	C <sup>6</sup> H <sup>5</sup> F.....	3,06	3,06
CH <sup>4</sup> .....	2,26	2,3	Aniline.....	3,3	3,25
Cl <sup>2</sup> .....	2,65	2,7	Naphtaline.....	3,2	3,3
O(C <sup>2</sup> H <sup>5</sup> ) <sup>2</sup> .....	3,10	2,9	C <sup>2</sup> H <sup>5</sup> OH.....	4,0	3,0
S <sup>2</sup> C.....	2,63	2,9	C <sup>2</sup> H <sup>7</sup> OH.....	4,1	3,0

L'accord est bon entre  $a_1$ ,  $a_2$  et  $a_3$ . La constante générale de Van der Waals est une fonction croissante de  $T_e$ , en réalité. Les liquides associés donnent des valeurs expérimentales directes supérieures aux valeurs calculées à partir des relations (3) et (5) ce qui permet d'utiliser ces dernières pour la recherche de la polymérisation. En conclusion, la constante ( $a_1$ ) n'est pas une constante parce que la théorie des états correspondants ne s'applique qu'au *domaine moyen* défini par R. de Forcrand (*loc. cit.*). Les résultats précédents rappellent l'histoire de la règle de Trouton (<sup>1</sup>) à laquelle d'ailleurs ils sont liés.

CHIMIE PHYSIQUE. — *La variation de volume de l'eau lourde à la congélation.*

Note (<sup>2</sup>) de MM. **J. TIMMERMANS**, **M. HENNAUT-ROLAND** et **D. ROZENTAL**, présentée par M. Georges Urbain.

Notre but a été de déterminer la grandeur de la variation de volume de l'eau lourde à la congélation  $\Delta v$ ; de calculer par la formule de Clapeyron-Clausius, la variation de la température de fusion par rapport à la pression  $dT/dp$ , et de comparer ces valeurs avec celles fournies par l'expérience directe et avec les constantes de l'eau ordinaire.

Connaissant la densité d'un corps à l'état liquide, il suffit pour connaître la grandeur de  $\Delta v$ , de déterminer la densité solide, à une température voisine de la température de fusion.

Nous avons eu à notre disposition un échantillon d'eau lourde qui a déjà servi aux expériences de J. Timmermans en collaboration avec L. Deffet

(<sup>1</sup>) *Philosophical Magazine*, 18, 1884, p. 54.

(<sup>2</sup>) Séance du 24 février 1936.

et avec G. Poppe (T. F. : 3°,82) (<sup>1</sup>). La densité à l'état liquide déterminée par la méthode du dilatomètre est la suivante :

$$d_{17,30} = 1,10573, \quad d_{11,00} = 1,10621, \quad d_{20} = 1,10556, \\ d_{3,82} = 1,1057 \text{ (extrapolé)}, \quad \text{Vol. spéc. } 3,82 = 0,9044.$$

Les valeurs d'autres auteurs pour l'eau lourde à 100 pour 100 sont les suivantes : H. S. Taylor et P. W. Selwood,  $d_{20} = 1,1059$ ; G. N. Lewis et R. T. Macdonald,  $d_{20} = 1,1056$  [cité par P. W. Selwood et A. A. Frost (<sup>2</sup>)]. Notre résultat est donc concordant avec ceux des autres auteurs.

La méthode que nous avons employée pour la mesure de la densité des cristaux, consiste à introduire une quantité connue de substance dans un picnomètre à tige graduée, calibré au moyen de Hg, en opérant à la température de la glace fondante.

Par des cristallisations et fusions successives dans le vide, on débarrasse le produit de l'air dissous, expulsé lors de la cristallisation et retenu entre les cristaux. L'appareil est pesé avec la substance seule, puis est rempli de Hg jusqu'au trait et ensuite repesé. On connaît donc par différence le volume du Hg introduit. En soustrayant celui-ci du volume total du picnomètre on obtient le volume des cristaux. Connaissant leur poids, on en déduit leur densité. Les calculs sont faits en ramenant tous les poids au vide. La précision des mesures atteint le millième. A cause de la grande hygroscopicité de l'eau lourde, nous avons pris des précautions spéciales pour que celle-ci ne vienne pas en contact avec l'air humide.

Nous avons obtenu les résultats suivants :

- 1° Eau lourde :  $d_4 = 1,01475$ ; vol. spéc. = 0,9855.  
2° Eau ordinaire :  $d_{-5} = 0,9159$ ; vol. spéc. = 1,0920.

D'après W. H. Roth (<sup>3</sup>), la meilleure valeur de la littérature pour la glace est celle de R. W. Bunsen (0,9168) (<sup>4</sup>), qui concorde pratiquement avec la nôtre.

La différence des volumes spécifiques de l'eau lourde, à l'état solide et à l'état liquide,  $\Delta v$ , est la suivante : 0,0811. Notre résultat est supérieur aux résultats antérieurs, obtenus par des méthodes indirectes, de

(<sup>1</sup>) *Comptes rendus*, 200, 1935, p. 1661 et 201, 1935, p. 524 et 908.

(<sup>2</sup>) *J. amer. chem. Soc.*, 56, 1934, p. 998 et 55, 1933, p. 4335.

(<sup>3</sup>) *Zeits. f. phys. Chem.*, 63, 1908, p. 441.

(<sup>4</sup>) *Pogg. Ann. d. Phys.*, 81, 1850, p. 562.

P. W. Bridgman <sup>(1)</sup> :  $\Delta v = 0,0779$ , et de Megaw [cité par E. Bartholomé et K. Clusius <sup>(2)</sup>] :  $\Delta v = 0,0790$ .

Si nous calculons la valeur de  $dT/dp$  avec notre  $\Delta v$ , en prenant comme grandeur de la chaleur latente de fusion la moyenne de deux auteurs :  $L = 76,07$  [E. Bartholomé et K. Clusius, *loc. cit.*,  $L = 76,00$  et L. Jacobs <sup>(3)</sup>  $L = 76,15$ ], nous obtenons

$$\frac{dT}{dp} = \frac{T \Delta v}{L} = \frac{276,97 \cdot 0,0811 \cdot 10^6}{76,07 \cdot 418,6 \cdot 10^3} = 0,00705 \text{ degré } ^\circ\text{C}/\text{kg}.$$

Les valeurs de L. Deffet (1 à 250 kg/cm<sup>2</sup>) et de P. W. Bridgman (extrapolées à la pression atmosphérique) et la valeur calculée par Megaw, sont les suivantes : Deffet, 0,0074; Bridgman, 0,00665; Megaw, 0,0070.

Notre valeur calculée de  $dT/dp$  est donc assez concordante avec celle de Megaw et avec les valeurs expérimentales obtenues par L. Deffet et par P. W. Bridgman :

$\Delta v$ .	Nos val.	Bridgman.	Megaw.	$dT/dp$ .	Nos val.	Deffet.	Bridgman.	Megaw.
D <sup>2</sup> O...	0,0811	0,0779	0,0790	D <sup>2</sup> O...	0,00705	0,0074	0,00665	0,0070
H <sup>2</sup> O...	0,0917	0,0900	0,0910	H <sup>2</sup> O...	0,0075	0,0077	0,0072	0,0076

Nous voyons que la vérification de la formule de Clapeyron-Clausius pour l'eau lourde et pour l'eau ordinaire est satisfaisante dans ce cas et que la valeur de  $dT/dp$  de l'eau lourde ne diffère guère de celle de l'eau ordinaire.

#### CHIMIE PHYSIQUE. — Spectres ultraviolets de dérivés bromés de l'aniline.

Note de M<sup>me</sup> MARIE-ÉLISA P. RUMPF et de M. PAUL RUMPF, présentée par M. Georges Urbain.

A l'aide d'un spectrographe de Hilger et d'un microphotomètre de Lambert et Chalonge, nous avons étudié, dans la région comprise entre le visible et 2750 Å, le spectre ultraviolet de l'aniline et l'influence de la substitution des hydrogènes du noyau par du brome.

1. *Spectre de l'aniline*. — En solution dans l'hexane, ce spectre présente une série de bandes étroites et voisines, d'intensités diverses, déjà indiquées par F. W. Klingstedt <sup>(1)</sup>.

Dans l'alcool, on n'observe plus qu'une large bande unique (maximum à 2845 Å).

<sup>(1)</sup> *J. of Chem. Phys.*, 3, 1935, p. 597.

<sup>(2)</sup> *Zeits. f. phys. Chem.*, 28, 1935, p. 167.

<sup>(3)</sup> *Trans. of the Farad. Soc.*, 31, 1935, p. 813

<sup>(4)</sup> *Comptes rendus*, 176, 1923, p. 248-250.

2. *Spectre des dérivés bromés.* — Tous les dérivés dibromés en *ortho* (et, moins nettement, la 3.4.5-tribromaniline) ont plusieurs bandes dans l'hexane; dans un solvant polaire tel que l'alcool, on observe, au contraire, dans tous les cas, une seule bande plus floue dont le maximum occupe une position intermédiaire,

Comme l'indique le tableau ci-dessous, la substitution du brome, à un ou à plusieurs hydrogènes du noyau, déplace le maximum d'absorption vers les grandes longueurs d'onde, d'une manière régulière mais non additive. Cette influence est particulièrement marquée pour la position *para*, plus faible en *ortho*, encore plus faible en *méta* (à l'exception des dérivés *ortho* et *métamonobromés* dont le maximum d'absorption occupe la même position aux erreurs d'expérience près).

L'influence d'un atome de chlore paraît sensiblement égale à celle d'un atome de brome en même position, alors qu'un groupement nitré déplace davantage le maximum vers les grandes longueurs d'onde.

(Concentration : M/1000; épaisseur : 4<sup>mm</sup>.)

Amine.	Solvant.	Maxima d'absorption en Å.	Remarques.
Aniline.....	hexane	2990, 2950, 2912	A
» .....	alcool	2875, 2840, 2808, 2776	
» .....	alcool	2845	
<i>o</i> -bromaniline.....	hexane	2914	
» .....	alcool	2914	
<i>m</i> -bromaniline.....	hexane	2914	B
» .....	alcool	2914	
<i>p</i> -bromaniline.....	hexane	2942	C
» .....	alcool	2948	
<i>p</i> -chloraniline.....	hexane	2960	
3.5-dibromaniline.....	hexane	2946	
2.4-dibromaniline.....	hexane	3038	
» .....	alcool	3068	
2.6-dibromaniline.....	hexane	3013, 2937	D
» .....	alcool	2980	
3.4.5-tribromaniline.....	hexane	3090, 3049, 2954	E
2.4.6-tribromaniline.....	hexane	3146, 3078	F
» .....	alcool	3138	
<i>p</i> -chloro-2.6-dibromaniline...	hexane	3148, 3072	G
pentabromaniline.....	hexane	3180, 3075, 2894	H
» .....	alcool	3140	
<i>p</i> -nitro-2.6-dibromaniline.....	hexane	3210	

*Remarques.* — A. Les maxima les plus accentués sont : 2875, 2840 et 2810 Å. —



B. Les maxima sont plus aplatis que pour l'*o*-bromaniline. — C. Les maxima sont très aplatis. — D. Le maximum 2937 est plus intense que l'autre. — E. Le deuxième maximum (3049) est beaucoup plus accentué que les deux autres. — F. Les deux maxima sont d'égale intensité. — G. Les deux maxima sont d'égale intensité. — H. Le deuxième maximum (3075) est plus accentué que les deux autres.

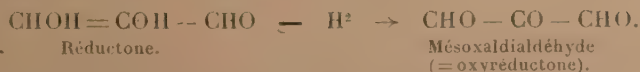
3. *Acétylation*. — Nous avons vérifié, sur la parabromacétanilide et sur la 2.4.6-tribromacétanilide, que l'acétylation fait disparaître les bandes précédentes. Cependant, dans la soude alcoolique, on constate une absorption très intense : les sels de sodium de ces deux amides, en solution M/1000, présentent, sous 4<sup>mm</sup>, un fond d'absorption continu depuis les faibles longueurs d'onde jusque vers 3000 Å.

4. *Sels d'ammonium*. — Nous avons examiné en outre les trois dérivés monobromés et les trois dérivés dibromés en 2.4, 2.6, 3.5, en solution M/1000, dans l'alcool aqueux à 50 pour 100, normal en acide chlorhydrique. La bande étudiée disparaît dans tous les cas, sauf pour la 2.6-dibromaniline.

De nombreux auteurs ont en effet signalé que cette bande est caractéristique de l'azote tricoordonné. Toutefois, lors d'une étude antérieure du spectre ultraviolet des trois monobromanilines, J.-E. Purvis (1) a trouvé, pour les anilines substituées en *ortho* et *méto*, des spectres à peine différents de ceux de leurs chlorhydrates en solution alcoolique : ce résultat est évidemment dû à une alcoololyse presque totale des deux sels. C'est ce que nous avons cherché à éviter au moyen d'un excès d'acide, insuffisant toutefois dans le cas de la 2.6-dibromaniline, extrêmement peu basique.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur les constantes de dissociation de la réductone et de son produit d'oxydation par l'iode*. Note de M. GEORGES CARPÉNI, présentée par M. Georges Urbain.

La réductone, préparée suivant Euler et Martius (2), a déjà fait l'objet d'un certain nombre de recherches. Sa formule paraît être solidement établie par Euler lui-même, qui se base surtout sur l'identification du produit d'oxydation



(1) *J. Chem. Soc.*, 1913, 103, p. 1638-1652.

(2) *Liebigs Ann. Chem.*, 505, 1933, p. 73.

Euler et Martius (*loc. cit.*) ont obtenu pour la constante de dissociation de la réductone, la valeur  $k_r = 1 \cdot 10^{-3}$ . La constante de l'oxyréductone  $k_o$ , n'a pas encore été mesurée. Comme la connaissance de ces données thermodynamiques est essentielle (en particulier les équations des équilibres d'oxydo-réduction contiennent les valeurs  $k_r$  et  $k_o$ ), il nous a paru utile d'entreprendre leur détermination précise. Les résultats de ces mesures font l'objet de la présente Note.

Les mesures ont été effectuées électrométriquement, à la température de  $20^\circ \pm 0,5$ , au moyen d'une électrode normale à  $H^2$ . Les potentiels ont été mesurés à 0,2 mv. près, à l'aide d'un amplificateur à lampe triode et d'un montage potentiométrique habituel. La réductone avait un indice d'iode voisin de 98 pour 100. Les concentrations des solutions étaient les suivantes : réductone 0,02 M; Na OH 0,1 M; HCl 0,1 M.

*Réductone.* — La courbe de titrage a la forme caractéristique de celle d'un acide organique faible (comme l'acide acétique). Un point d'inflexion unique à tangente horizontale indique une seule fonction acide :  $P_i = 4,93$ . La constante de dissociation est par conséquent  $k_r = 1,17 \cdot 10^{-5}$  à  $\pm 0,05$  près, valeur légèrement différente de celle donnée par Euler (<sup>1</sup>). Le calcul de la constante  $k_r$  par la formule  $k_r = \frac{[R^-][H^+]}{[RH]} - \frac{1}{\gamma} [R^-]$ , où les quantités entre crochets représentent des concentrations et où l'on suppose le coefficient de dissociation du sel de Na :  $\gamma = 1$ , donne  $1,14 \cdot 10^{-5}$ , en excellent accord avec la valeur précédente déduite de la courbe. Il est à remarquer que, au cours du titrage, la réductone est stable : son indice d'iode est, en fin d'opération, identique à celui du début.

*Réductone oxydée.* — Une solution aqueuse d'iode oxyde la réductone avec libération de 2 HI. Dans la solution ainsi obtenue, on peut, électrométriquement, déterminer les constantes de dissociation de l'oxyréductone, sans erreur notable de sel. La courbe titrimétrique obtenue indique une première fonction acide, très nette, dont le  $P_i$  moyen = 3,7; ce qui donne  $k_o = 2 \cdot 10^{-4}$ . Cette valeur concorde bien avec les courbes de potentiel d'oxydo-réduction en fonction de l'activité des ions  $H^+$ , obtenues par R. Wurmser, N. Mayer et O. Crepy (*loc. cit.*).

Une particularité frappante intervient cependant à partir de  $pH \cong 4,6$  : les potentiels initiaux, après chaque addition de réactif (NaOH), tombent

(<sup>1</sup>) R. Wurmser, N. Mayer et O. Crepy (*Journ. Chim. Phys.*, 33, 1936, p. 101) donnent la courbe du maximum d'absorption ultraviolette en fonction du pH. La valeur de  $k_r$  qu'on peut en déduire s'accorde très bien avec notre résultat.

plus ou moins rapidement suivant une loi sensiblement exponentielle de la forme  $E = E_0 - (E_0 - E_\infty) e^{-\frac{b}{t}}$ , où  $E_0$  et  $E_\infty$  représentent respectivement les potentiels aux temps zéro et  $\infty$ , et  $b$  une constante. Ces diminutions de potentiels sont très faibles (de l'ordre de 2 à 20 mv.) au début (pH = 4,6 à 5) et à la fin (pH = 10,4 à 11) de la région d'instabilité, mais très fortes (de l'ordre de 100 à 200 mv.) entre pH = 6 — 9,5. La courbe obtenue après établissement de l'équilibre (ce qui nécessite environ 24 à 48 heures après chaque addition de réactif), montre une deuxième inflexion à tangente horizontale correspondante à une deuxième fonction acide :  $P_k \cong 5,6$ ,  $k_{a_2} \cong 2,5 \cdot 10^{-6}$ . De plus, un titrage en retour par HCl, fait apparaître une courbe entièrement nouvelle, définitive. (un nouveau titrage par NaOH ne la modifie plus), qui, tout en gardant le rapport stœchiométrique correspondant à deux fonctions acides, révèle une exaltation des acidités avec modification des constantes, qui passent de  $k_{a_1} = 2 \cdot 10^{-4}$  à  $k'_{a_1} = 5 \cdot 10^{-4}$  et de  $k_{a_2} \cong 2,5 \cdot 10^{-6}$  à  $k'_{a_2} = 6,8 \cdot 10^{-5}$ .

Quelle que soit l'hypothèse que l'on puisse faire pour expliquer ces faits, les résultats expérimentaux conduisent à admettre deux transformations : une première, très lente, se produisant par alcalinisation progressive de pH = 4,6 à environ 11, et une deuxième, plus rapide, qui intervient au contraire par acidification ultérieure.

Ce phénomène, peut-être caractéristique d'une transformation interne particulière, a été aussi observé avec l'acide ascorbique oxydé et il est probable qu'il y ait là *une nouvelle et intéressante méthode d'analyse, susceptible de déceler et d'expliquer, par analogie, certaines transformations moléculaires qui modifient l'activité des ions  $H^+$* .

PHYSICOCHEMIE. — *Sur l'analyse quantitative par l'effet Raman des mélanges sulfonitriques*. Note de M. JEAN CHÉDIN, présentée par M. Charles Fabry.

L'étude qualitative par l'effet Raman des mélanges  $H^2SO_4$ ,  $HNO_3$  et  $H^2O$ , nous a montré<sup>(1)</sup> que dans les mélanges qui contiennent peu d'eau, l'acide nitrique est, en tout ou en partie, déshydraté en son anhydride  $N^2O_5$ . Nous n'avons trouvé d'association moléculaire sulfonitrique qu'au

(<sup>1</sup>) *Comptes rendus*, 200, 1935, p. 1937.

sein de mélanges à teneur négative en eau, obtenus à partir de  $\text{HNO}^3$  et d'oléum sulfurique <sup>(1)</sup>. Les mélanges sans oléum contiennent donc en équilibre les formes moléculaires suivantes :  $\text{HNO}^3$  (ou mieux la forme homopolaire  $\text{NO}^2 - \text{OH}$ ),  $\text{N}^2\text{O}^3$  et  $\text{H}^2\text{SO}^4$  plus ou moins hydraté. Étant donné le rôle nitrant très puissant de  $\text{N}^2\text{O}^3$ , il est important de connaître la répartition de  $\text{N}^2\text{O}^3$  dans les sulfonitriques. Nous poursuivons cette étude quantitative par la mesure de l'intensité d'émission des raies Raman.

*Principe de la méthode.* — Avec les mêmes temps de pose et les mêmes ouvertures de la fente du spectrographe, on produit sur chaque cliché les spectres suivants : spectre Raman du sulfonitrique étudié, spectre Raman du sulfonitrique de comparaison. Ces deux spectres sont pris dans les mêmes conditions d'excitation ; le sulfonitrique de comparaison reste le même pour toute une série de sulfonitriques étudiés. On produit ensuite une série de spectres continus émis par une source lumineuse que l'on affaiblit dans des rapports connus ; ceux-ci permettent de tracer la courbe de noircissement de la plaque.  $\text{N}^2\text{O}^3$  présente entre autres, une raie particulièrement fine et intense ( $\Delta\nu = 1398 \text{ cm}^{-1}$ ), qui se prête bien aux mesures. Ce sont les intensités de cette raie dans les deux spectres que l'on compare, grâce à la courbe de noircissement. Les spectres ont été étudiés avec un microphotomètre enregistreur.

*Mélanges binaires  $\text{H}^2\text{SO}^4 - \text{HNO}^3$ .* — Quand on ajoute  $\text{HNO}^3$  à  $\text{H}^2\text{SO}^4$ , l'étude spectrale révèle que jusqu'à une teneur de 15 pour 100 environ,  $\text{HNO}^3$  est entièrement déshydraté. On a comparé tous les mélanges binaires au mélange à 10 pour 100 de  $\text{HNO}^3$ . Comme dans ce dernier mélange tout le  $\text{HNO}^3$  est déshydraté, on obtient ainsi, pour chaque mélange, la proportion de  $\text{HNO}^3$  déshydraté qu'il contient ; par différence, on a la quantité de  $\text{HNO}^3$  libre, sous la forme  $\text{NO}^2 - \text{OH}$ . En particulier, on devait trouver entre les intensités d'émission de la raie  $\text{N}^2\text{O}^3$ , dans les mélanges à 5 et 10 pour 100 de  $\text{HNO}^3$ , un rapport égal à 2. Plusieurs mesures nous ont donné de ce rapport la valeur moyenne expérimentale 1,9.

De plus, comme le volume de substances illuminé par l'arc à mercure reste constant, il faut tenir compte des variations de densités avec les concentrations et tout ramener à un poids constant de substance excitée. Nous utilisons le travail de Pascal, qui a tracé le diagramme ternaire des densités des sulfonitriques.

(1) *Comptes rendus*, 201, 1935, p. 274.



Sur les enregistrements, on constate que le fond continu des spectres, aux environs de la raie 1398, donne lieu à un segment de droite assez incliné, mais la grande finesse de la raie permet de lui assigner une valeur moyenne suffisamment définie.

**Résultats.** — Les chiffres suivants sont corrigés des variations de densités. Nous avons attribué la valeur 10 à l'intensité du mélange à 10 pour 100 de  $\text{HNO}^3$ , qui a servi de terme de comparaison. Il en résulte que les chiffres indiquent directement, en grammes pour 100<sup>g</sup> de sulfonitrique, le poids d'acide nitrique déshydraté contenu dans les mélanges.

Mélanges {	HNO <sup>3</sup> .....	5.	10.	15.	20.	40.	50.	60.	70.	80.	90.	100.
	H <sup>2</sup> SO <sup>4</sup> .....	95.	90.	85.	80.	60.	50.	40.	30.	20.	10.	0.
	HNO <sup>3</sup> (déshydraté)....	5	10	13	15	11,5	11	10	8,4	7,8	5,3	ε
	HNO <sup>3</sup> (libre).....	0	0	2	5	28,5	39	50	61,6	72,2	84,7	-

On voit que, dans les binaires,  $\text{HNO}^3$  est totalement déshydraté jusqu'à une teneur de 15 pour 100 environ. Signalons que, dans les mélanges d'oléum sulfurique et de  $\text{HNO}^3$ , la déshydratation est totale pour des teneurs en  $\text{HNO}^3$  bien supérieures.

**CHIMIE PHYSIQUE.** — *Diffusion et azéotropisme dans les mélanges binaires.*

Note de M. **HENRI LEMONDE**, présentée par M. Maurice de Broglie.

J'ai proposé <sup>(1)</sup> une interprétation des courbes de diffusion et de viscosité, en ce qui concerne la structure des mélanges. Je voudrais montrer maintenant que cette interprétation conduit aux mêmes résultats que l'étude de l'azéotropisme.

1° La diffusion de deux solutions étant fonction de l'énergie cinétique des molécules, la comparaison des isothermes de tension de vapeur et de diffusion de chaque mélange binaire peut fournir une indication utile sur la nature des forces intermoléculaires.

En l'absence de documents relatifs aux tensions de vapeur des mélanges binaires étudiés aux basses températures, on peut se référer utilement aux indications données par l'étude de l'azéotropisme, en considérant que les isothermes de tension de vapeur, tout en variant progressivement avec la température, conservent leur allure générale. L'incertitude ne concerne

(1) H. LEMONDE, *Comptes rendus*, 202, 1936, p. 468 et 731.

que les isothermes s'écartant peu d'une droite et appartenant aux mélanges sans azéotrope.

Dans le tableau suivant sont indiquées succinctement les formes des isothermes de tension de vapeur, T. V., de diffusion D et de force motrice de diffusion  $f$ .

Mélanges binaires.	T. V.	D.	$f = D_{\text{eff}}$
Chloroforme-acétone.....	minimum	pos. sans max.	maximum
Chloroforme-éther.....	nég. sans min.	maximum	maximum
Eau-alcool éthylique.....	maximum	minimum	2 max., 1 min.
Eau-alcool propylique.....	»	»	1 max., 1 min.
Eau-alcool isopropylique.....	»	»	»
Chloroforme-alcool éthylique...	»	»	minimum
Benzène-alcool méthylique.....	»	»	»
Benzène-alcool éthylique.....	»	»	»
Toluène-alcool éthylique.....	»	»	»
Benzène-hexane.....	»	nég. sans min.	»
Eau-alcool méthylique.....	presque droite	minimum	2 maxima
Benzène-chloroforme.....	»	presque droite	minimum très peu accusé

On constate que, pour chaque mélange, la courbure de l'isotherme de diffusion est de sens inverse de celle de l'isotherme de tension de vapeur, quand celle-ci s'éloigne d'une droite.

Par suite, le sens de variation du coefficient D avec la concentration est l'inverse de celui de l'isotherme de tension de vapeur (à condition que celle-ci ne se rapproche pas trop de la droite d'additivité) : D croît ou décroît avec la concentration si la tension de vapeur diminue ou augmente.

On peut étendre cette comparaison aux mélanges électrolytes binaires eau avec  $\text{SO}^4\text{H}^2$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{NO}^3\text{H}$  qui sont des cas d'azéotropisme négatif.

En effet, J. Thovert a indiqué que, pour ces mélanges, le coefficient de diffusion D croissait avec la concentration.

2° *L'action des forces intermoléculaires interprétée par la diffusion ou par l'azéotropisme.* — Lecat <sup>(1)</sup> montre que la tendance à la solvation explique la négativité des isothermes de tension de vapeur (azéotropisme négatif) et que les isothermes positives (azéotropisme positif) ne peuvent exister, dans les mélanges binaires, sans polymérisation préalable de ceux-ci et sans dissociation du corps le moins polymérisé.

Si nous comparons maintenant les isothermes de tension de vapeur des

(<sup>1</sup>) *Traité de Chimie organique de Grignard*, 1, 1935, p. 122.

divers mélanges aux isothermes de force motrice de diffusion  $f$ , nous classerons ces mélanges en trois groupes : selon qu'ils présentent un azéotropisme négatif, positif, ou qu'ils n'ont pas d'azéotrope.

*Premier groupe.* — Mélange acétone-chloroforme. La force  $f$  passe par un maximum explicable, comme pour l'azéotropisme, par une association de molécules. On peut ranger dans ce groupe le mélange chloroforme-éther, dont l'isotherme de tension de vapeur n'a pas de minimum à 35°, mais celui-ci doit probablement exister au-dessous de 30° (Lecat). L'isotherme  $f$  a un maximum très accusé. Il y a d'ailleurs solvation.

*Deuxième groupe.* — Les mélanges : benzène avec les alcools méthylique et éthylique, toluène-alcool éthylique, chloroforme-alcool éthylique, présentent des isothermes  $f$  à minimum très accusé dont l'interprétation est en accord avec la théorie de l'azéotropisme. Le mélange benzène-hexane dont l'azéotrope est peu prononcé a, au contraire, une isotherme  $f$  à faible minimum.

Les alcools éthylique, propylique, isopropylique, forment avec l'eau des mélanges dont les isothermes  $f$  présentent le minimum attendu, d'après l'azéotropisme, mais aussi des maxima. Or la contraction de volume et l'échauffement lors du mélange eau-alcool éthylique sont des indices d'association dans les mélanges à azéotropisme négatif. Ainsi l'étude de la variation de contraction de volume semble être en accord avec une association de molécules indiquée par la présence d'un maximum.

*Troisième groupe.* — Mélanges eau-alcool méthylique, benzène-chloroforme. Dans ces mélanges, à la température de 15°, l'isotherme de tension de vapeur se rapproche beaucoup d'une droite et ne permet pas de tirer de conclusions relatives à la nature des forces intermoléculaires. Seule la force motrice de diffusion qui, dans ce cas, reflète l'allure de l'isotherme de viscosité, permet une interprétation. Pour le premier mélange on a des associations de molécules des deux constituants; dans l'autre mélange, une légère dissociation du chloroforme. \*

En résumé : 1° le sens de variation de  $D$  avec la concentration, inverse de celui de l'isotherme de tension de vapeur, est un phénomène général pour tout mélange contenant un azéotrope; 2° force motrice  $f$  : l'azéotropisme conduit à une interprétation indécise quand l'isotherme de tension de vapeur se rapproche de la droite, et la variation de la force motrice de diffusion permet seule, alors, l'interprétation de la nature des forces intermoléculaires.

MÉTALLURGIE. — *La résistance mécanique de la peau d'alumine et son influence sur la tension superficielle du métal fondu.* Note <sup>(1)</sup> de MM. ALBERT PORTEVIN et PAUL BASTIEN, présentée par M. Léon Guillet.

La formation, par oxydation spontanée ou provoquée, d'une pellicule d'alumine à la surface de l'aluminium, solide ou liquide, a une grande importance pratique en raison de ses propriétés chimiques, mécaniques et isolantes électriquement : cela entraîne des conséquences défavorables (difficultés de réaliser des contacts entre conducteurs électriques, difficultés de fonderie, etc.) ou, au contraire, utilisables (protection contre la corrosion et l'oxydation, isolement des bobines conductrices). Or on a des données, au moins qualitatives, sur l'épaisseur, la porosité, les propriétés isolantes, la protection chimique de cette pellicule, mais, par contre, on n'en possède pas sur sa résistance mécanique et sur l'influence qu'elle exerce sur la tension superficielle du métal fondu, ce qui est important tant au point de vue de l'effet protecteur que des propriétés de fonderie.

1° RÉSISTANCE MÉCANIQUE. — La résistance mécanique de la peau d'alumine a été déterminée par les deux procédés suivants :

a. *Fil suspendu à une extrémité.* — Un fil d'aluminium vertical est suspendu à son extrémité supérieure et un centre chaud, une flamme par exemple, est déplacée régulièrement le long de ce fil, qui fond sur une certaine longueur et conserve sa forme grâce au tube d'alumine qui se forme : ce tube se rompt au moment où le poids de métal qu'il supporte dépasse la résistance mécanique de la gaine d'alumine. Les essais furent faits sur des fils de 0<sup>mm</sup>,5, 1<sup>mm</sup>, 2<sup>mm</sup> et 2<sup>mm</sup>,5 de diamètre.

b. *Fil suspendu par ses deux extrémités.* — Un fil d'aluminium est suspendu par ses deux extrémités à l'aide d'un dispositif le laissant librement prendre sa position d'équilibre dans un plan vertical. Chauffé par effet Joule, il prend la forme d'une chaînette lorsqu'il est fondu dans sa gaine d'alumine. En faisant varier la portée de cette chaînette et en mesurant sa flèche au moment où elle se rompt, on peut calculer l'effort supporté par le tube d'alumine à l'endroit de sa rupture. Les essais furent faits sur des fils de 0<sup>mm</sup>,5 et 1<sup>mm</sup> de diamètre.

Les deux méthodes donnent pour résistance mécanique de la peau

---

(<sup>1</sup>) Séance du 30 décembre 1935.



d'alumine formée par un chauffage d'environ  $1^{\text{mn}}$  vers  $700^{\circ}\text{C}$ . :

$$R_1 = 0,20 \text{ g/mm} = 1960 \text{ dynes/cm.}$$

L'épaisseur se déduit du poids d'alumine déterminé par volatilisation de l'aluminium dans un courant de chlore sec, à température élevée. On trouve :  $e_{\text{moy.}} = 10^{-6} \text{ cm} = 0^{\mu},01$  <sup>(1)</sup>, ce qui donne pour résistance de l'alumine à la traction  $R_2 = 2 \text{ Kg/mm}^2$ .

On voit que cette résistance mécanique est bien supérieure à celle que l'on pouvait attendre d'après les résultats obtenus sur alumine cristallisée <sup>(2)</sup>.

2° TENSION SUPERFICIELLE. — *a. Tension de l'aluminium oxydé.* — Il est relativement facile d'obtenir une large goutte d'aluminium fondu à l'air et de déterminer la tension superficielle du métal recouvert de sa peau élastique d'alumine. Nous avons ainsi trouvé  $A = 840 \text{ dynes/cm}$ .

*b. Tension de l'aluminium non oxydé.* — Il est, par contre, beaucoup plus difficile, étant donné la tension de dissociation extrêmement faible de l'alumine, de mesurer la tension superficielle de l'aluminium en l'absence d'oxydation. En particulier, la valeur de la tension superficielle de l'aluminium donnée par Smith <sup>(3)</sup> ( $A' = 520 \text{ dynes/cm}$ ) nous semble douteuse, car l'auteur dans ses essais s'est borné, suivant le cas, soit à faire passer un courant de gaz réducteur dans son four de fusion, soit à faire flotter du charbon de bois à la surface du métal, ce qui est insuffisant pour éviter toute formation d'alumine.

Pour déterminer la tension superficielle de l'aluminium exempt de toute oxydation, nous avons fait appel à deux méthodes mettant à profit les propriétés des larges gouttes :

*α. En formant à l'intérieur d'aluminium fondu et sous un plan horizontal, une bulle d'argon.* — Il faut avoir soin de former la bulle au-dessous de la région de retassure du métal. Cette méthode nous a donné  $A' = 300 \text{ dynes/cm}$ . Il est à remarquer que cette valeur de la tension super-

(1) PILLING et BEDWORTH, *J. of the Institute of Metals*, 29, 1923, p. 529; VERNON, *J. Chemical Soc.*, 11, 1926, p. 2273-2282; SUTTON et WILLSTROP, *J. of the Institute of Metals*, 38, 1927, p. 259-263.

(2) Ridgway (*The Electrochemical Society*, proprint 66/27, 1934, p. 293-308) donne pour résistance à la compression de l'alumine cristallisée,  $R = 5,3 \text{ kg/cm}^2$ .

(3) *J. of the Institute of Metals*, 12, 1914, p. 168-209.

ficielle de l'aluminium concorde de façon satisfaisante avec celle qui peut être déduite du parachor calculé de ce métal.

β. *En étudiant l'équilibre aluminium-cryolithe-air.* — La tension superficielle de l'aluminium dans la cryolithe fut déterminée en formant une large goutte de métal dans celle-ci; elle fut trouvée égale à  $A_1 = 170$  dynes/cm. La tension superficielle de la cryolithe dans l'air fut déterminée en formant une bulle d'air dans le sel fondu; nous avons trouvé  $A_2 = 250$  dynes/cm. Si l'on considère une lentille de cryolithe flottant à la surface d'un bain d'aluminium non oxydé, le calcul, fait à partir des équations exprimant d'une part l'équilibre des forces de tension superficielle et d'autre part les lois de l'hydrostatique, montre que cette lentille est extrêmement mince et que l'on a sensiblement  $A' = A_1 + A_2 = 170 + 250 = 420$  dynes/cm.

La valeur ainsi trouvée constitue une limite supérieure de la valeur de tension superficielle de l'aluminium non oxydé.

Par conséquent, la valeur de la tension trouvée pour l'aluminium oxydé est le double de celle trouvée pour l'aluminium rigoureusement exempt d'oxydation. Ceci met en évidence l'importance des peaux d'alumine et explique les difficultés rencontrées en fonderie d'aluminium.

Signalons enfin que l'équilibre alumine-cryolithe-air est impossible, puisque  $840 > 170 + 250$ , ce qui explique pourquoi la cryolithe s'étale instantanément sur la surface oxydée des bains d'aluminium.

La méthode de la large goutte nous a également permis de mettre en évidence l'influence de petites additions métalliques et de l'oxydation sur la tension superficielle de métaux, tels que le plomb et l'étain.

#### CHIMIE MINÉRALE. — *Sulfatocarbonate basique de magnésium.*

Note de M<sup>me</sup> **LÉONE WALTER-LÉVY**, présentée par M. Georges Urbain.

Si l'on ajoute graduellement une solution de carbonate ou de bicarbonate de potassium à une solution de sulfate de magnésium portée à l'ébullition, il y a d'abord dissolution, avant précipitation des composés basiques. Il suffit de faire bouillir une telle solution, pour obtenir un sel d'un type nouveau : un sulfatocarbonate basique de magnésium.

Afin d'établir la formule de ce composé, nous avons essayé de mettre en évidence une zone de formation, en fonction de la concentration en sels de la solution. Nous avons, par suite, effectué une série d'essais dans les conditions suivantes :

1<sup>kg</sup> de sulfate de magnésium à 7<sup>mol</sup> d'eau, a été dissous dans des quantités d'eau, qui ont varié de 200 à 3500<sup>cm³</sup>. Les solutions obtenues ont été additionnées, à 70°, de bicarbonate de potassium deux fois normal, en quantité inférieure à celle qui amènerait la précipitation.

Le mélange obtenu était porté à 100°, et soumis à l'ébullition. Il commençait à précipiter au bout de temps variant de 1/4 d'heure à 1 heure et était alors maintenu à l'ébullition pendant 2 heures. Les précipités formés ont été étudiés, tant par examen aux rayons X, que par analyses chimiques. Ces analyses ont été effectuées par dosage gravimétrique de l'anhydride carbonique, de la magnésie, de l'acide sulfurique, et par dosage volumétrique de l'alcalinité<sup>(1)</sup>; l'eau a été dosée par différence.

Les résultats obtenus ont été groupés dans le tableau suivant :

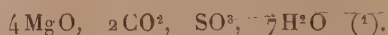
Volume d'eau ajouté au kilogramme de sulfate de magnésium en centimètre cube.	Volume de la solution deux fois normale de bicarbonate en centimètre cube.	Examen des précipités.			
		Spectre de rayons X.	Analyse chimique.		
			CO <sup>2</sup> MgO	SO <sup>3</sup> MgO	H <sup>2</sup> O MgO
200	100	légèrement flou	0,426	0,191	1,79
300	100	net	0,504	0,245	1,70
400	100	très net	0,501	0,249	1,68
500	100	net	0,499	0,248	1,70
600	100	très net	0,494	0,245	1,68
800	100	très net	0,503	0,237	1,66
1000	100	net	0,519	0,236	1,65
1500	125	net	0,528	0,224	1,65
3500	150	amorphe	0,630	0,014	1,86

Ces résultats permettent d'établir que le sel basique a une zone de formation assez étendue, en fonction de la concentration en sulfate de magnésium de la solution<sup>(2)</sup> (de 2 à 5 mol./l.). Ils montrent aussi que le

(<sup>1</sup>) Lorsque le composé ne contient pas de potassium, la valeur de cette alcalinité se trouve égale à la différence entre la teneur en magnésie et la teneur en acide sulfurique. Nous avons vérifié qu'il en était bien ainsi dans les essais concernant les précipitations de sulfatocarbonate basique pur.

(<sup>2</sup>) Dans les eaux mères du sulfatocarbonate basique de magnésium, à côté du sulfate de magnésium à 7<sup>mol</sup> d'eau, peuvent précipiter à froid des microcristaux présentant un spectre de rayons X caractéristique, et dont la composition répondrait à la formule 4MgO, SO<sup>3</sup>, 11H<sup>2</sup>O.

composé répond à la formule



Ce sulfatocarbonate basique de magnésium présente le même rapport de la basicité à l'acidité que le carbonate basique



CIIIMIE MINÉRALE. — *Étude des réactions prenant naissance au cours de l'absorption des vapeurs nitreuses par les solutions d'iodure de potassium.*  
Note <sup>(3)</sup> de M. MAURICE DODÉ, présentée par M. Georges Urbain.

J'ai montré <sup>(4)</sup> que l'action du peroxyde d'azote sur les solutions d'iodure de potassium donne lieu aux deux réactions simultanées



la dernière étant immédiatement suivie d'une libération d'iode, d'un dégagement de nitrosyle et de la neutralisation de l'acide azotique



Une étude analogue, mais effectuée en présence soit d'oxygène, soit de nitrosyle, permet de montrer que le phénomène est en réalité plus complexe et que, si les équations (1) et (2) représentent bien les réactions principales, le nitrosyle dégagé par la réaction (3) intervient également dans le mécanisme de l'absorption.

L'introduction d'oxygène (ou de nitrosyle) modifie en effet le rapport final  $\text{NO}^2\text{K}/\text{NO}^3\text{K}$ , et dans un sens tel que l'on doit en conclure :

1° que, malgré la grande vitesse avec laquelle le peroxyde d'azote réagit sur l'iodure de potassium dissous, le nitrosyle dégagé par la réaction (3) réagit, tout au moins en partie, sur le peroxyde non encore attaqué, avec

(1) Il n'y a guère d'hésitation possible que pour le nombre de molécules d'eau. Ce nombre est en réalité égal à 6,75, si l'on considère les résultats analytiques relatifs aux meilleurs essais. Pour ceux-ci, le rapport  $\text{H}_2\text{O}/\text{MgO}$  est en effet égal à  $1,69 \pm 0,01$ , valeur qui correspond exactement à  $6^{\text{mol}},75$  d'eau.

(2) M<sup>me</sup> L. WALTER-LEVY, *Comptes rendus*, 200, 1935, p. 1940.

(3) Séance du 16 mars 1936.

(4) *Comptes rendus*, 201, 1935, p. 1378.



formation d'anhydride azoteux, lequel provoque ultérieurement la formation de nitrite, avec régénération du nitrosyle qui lui avait donné naissance,



2° qu'en présence d'oxygène, l'oxydation du nitrosyle dégagé par la réaction (3) se fait principalement en phase gazeuse, avec formation de peroxyde d'azote  $\text{NO}^2$ , lorsque la quantité de solution aqueuse est faible vis-à-vis du nitrosyle formé, tandis que dans le cas contraire elle s'effectue en solution, au contact de l'oxygène dissous, en donnant directement de l'acide azoteux  $\text{NO}^2\text{H}$ .

Il résulte de ces faits que les nitrites présents dans la solution, lorsque l'absorption du peroxyde d'azote pur est terminée, ont une double origine : l'action directe (1) et l'hydrolyse de l'anhydride azoteux, suivant la réaction (5).

L'hydrolyse augmentant avec la dilution, on pouvait se demander jusqu'à quelle concentration en iodure de potassium la réaction directe (1) restait un peu importante. Il est difficile de le préciser exactement; on peut néanmoins affirmer qu'elle a lieu jusqu'à des dilutions très avancées, car l'action de l'azotyle sur une solution d'iodure de potassium à 1 pour 100 dans la potasse normale libre encore près d'un demi-atome d'iode par molécule de  $\text{N}^2\text{O}^4$ , iode qui ne peut alors provenir que de l'action directe (1).

Les résultats précédents sont à rapprocher de ceux fournis par l'hydrolyse comparative du peroxyde d'azote et du chlorure de nitrosyle, sous l'action de la potasse (1). A concentration égale en potasse, l'azotyle fournit en effet une proportion de nitrosyle beaucoup moindre que ne le fait le chlorure de nitrosyle. L'action du nitrosyle dégagé sur le peroxyde n'ayant pas encore réagi me paraît pouvoir expliquer ce phénomène, l'acide azoteux se régénérant ainsi au fur et à mesure de sa destruction.

La quantité d'iode libérée est toujours d'un atome par atome d'azote fixé, en sorte qu'en opérant en présence d'oxygène, de façon à épuiser la totalité du peroxyde d'azote mis en œuvre, les réactions globales définitives peuvent s'écrire



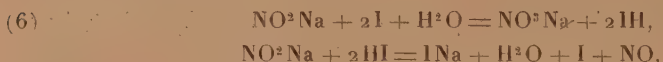

---

(1) A. PERRET et R. PERROT, *Comptes rendus*, 193, 1931, p. 937.

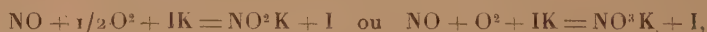
Il doit par suite être possible d'utiliser l'iodure de potassium pour le dosage des vapeurs nitreuses. C'est un point qui se vérifie; les résultats obtenus sont très concordants entre eux, mais ils sont plus faibles (environ 0,5 pour 100) que ceux fournis par les méthodes habituellement utilisées, méthodes qui d'ailleurs ne permettent guère d'atteindre une meilleure précision. Il est par suite difficile de se prononcer de façon rigoureuse sur la valeur exacte de ce nouveau mode de dosage qui, en tous cas, offre l'avantage d'être très rapide.

Ces résultats sont en contradiction avec ceux de Raschig et Prahl<sup>(1)</sup>, qui observèrent une libération d'iode supérieure de 10 pour 100 à celle correspondant à l'équivalence analytique précédente  $\text{NO}^2 = 1$ . Aussi ai-je recherché des vérifications indirectes de cette équivalence. Je citerai :

1° Dosage de l'iode par le thiosulfate, en présence de nitrites, en dépit de l'oxydation induite de ces nitrites lors de l'action du thiosulfate sur l'iode<sup>(2)</sup>. On obtient en effet



puis



en sorte que l'iode consommé par la réaction (6) est entièrement régénéré;

2° Dosage des acides par iodométrie, par action de l'acide à titrer sur une solution mixte de nitrite et d'iodure de potassium, en présence d'oxygène (mêmes réactions que ci-dessus);

3° Dosage de la somme  $\text{Cl} + \text{NO}^2$  dans un mélange gazeux contenant ces deux corps. Que le chlore agisse directement sur l'iodure, ou qu'il oxyde préalablement le peroxyde en acide azotique. Il y aura toujours libération de 1 atome d'iode par atome de chlore et de 1 atome d'iode par molécule  $\text{NO}^2$ .

Ces trois points se vérifient quantitativement.

(<sup>1</sup>) *Zeit. angew. Chem.*, 42, 1929, p. 256.

(<sup>2</sup>) A. BERTHOUD et W.-E. BERGER, *J. Chim. Phys.*, 25, 1928, p. 562.

GÉOLOGIE. — *Remarques sur les dépôts quaternaires du littoral portugais entre le Cap d'Espichel et la presqu'île de Peniche*. Note de M. JACQUES BOURCART.

J'ai montré (1) qu'il était très probable qu'aucun document ne subsistait pour retracer l'histoire quaternaire du littoral portugais entre le Cap Saint-Vincent et l'estuaire actuel du Sado (Setubal). Il n'en n'est pas de même sur la rive droite de ce fleuve que forme la Serra calcaire de l'Arrabida.

Cette chaîne constitue la fin de la bordure méridionale du bassin du Tage. Sur son flanc nord-ouest, le Miocène, le Pliocène inférieur et le Pliocène supérieur (qui atteint 127<sup>m</sup>) sont fortement relevés; la surrection de la chaîne est donc très récente.

Depuis longtemps on connaît, au voisinage de son extrémité distale, le Cap d'Espichel, des plages soulevées signalées d'abord à la Praia dos Navi-gantes par Carlos Ribeiro : elles ont fait l'objet d'une description plus précise de la part de P. Choffat et G.-F. Dollfus (2). Les gisements sont situés aux altitudes de 6<sup>m</sup> et 15<sup>m</sup> à 200<sup>m</sup> du fort de Baral. Ces lambeaux sont constitués par un poudingue à ciment gréseux bistre englobant des galets de quartzite avec de nombreuses coquilles de Lamellibranches ou de Gastéropodes (3), faune chaude caractérisée notamment par *Patella safiana*, mollusque très abondant dans les dépôts de même âge du Maroc et vivant sur le littoral de ce pays. Le facies de la roche est identique aux grès de Rabat.

En outre il en existe des lambeaux à 62<sup>m</sup> et 70<sup>m</sup>. Ceux-ci ne contiennent plus, d'après Dollfus et Choffat, que des coquilles très brisées et la roche offre une stratification *dunaire*. Ils renferment une faune dont les éléments les plus caractéristiques sont : *Mactra solida* et *Donax vittatus*, faune que M. F. Dollfus qualifie de froide.

Ces deux Lamellibranches existent pourtant aussi bien dans la faune actuelle du littoral de l'Algarve ou du Maroc que dans celle des grès de Rabat.

En outre, fait très intéressant, un tuf rouge à *Helix* se trouve dans les

---

(1) *Comptes rendus*, 202, 1936, p. 856.

(2) *Bulletin de la Société géologique de France*, 4<sup>e</sup> série, 4, 1904, p. 739.

(3) Les échantillons sont conservés dans la collection du Service géologique du Portugal.

cavités du lambeau gréseux de 62<sup>m</sup>. On ne saurait ne pas être frappé de sa ressemblance avec les limons consolidés rouges du Maroc, inclus dans les cavités du grès de Rabat. Remarquons que des limons identiques, à petits cailloux de quartz, se trouvent sur toute la plateforme calcaire du Cap.

Ces différences d'altitude et de faune ont conduit les auteurs, notamment E. Haug, à qualifier ces gisements de *siciliens* et de *tyrrhéniens*. Nous avons vu plus haut que l'indication d'une faune froide ou chaude n'est nullement motivée. Quant à la différence d'altitude, même sans tenir compte de celle qui existait originellement entre un cordon et une dune, elle est de l'ordre de celle observée au Maroc, notamment au cap Cantin.

Des lambeaux analogues de grès dunaires ou de plage existent plus au Nord, depuis le Cap Roca (fortin de Guincho) jusqu'à Ericeira. Comme au Cap Saint-Vincent, ils recouvrent, en ce dernier point, les sables rouges du Pliocène supérieur qui remplissent des valleuses brusquement tranchées par l'érosion marine. Enfin, j'ai pu en récolter sur le karst liasique qui forme l'île de Peniche, actuellement rattachée à la côte. Ces lambeaux y sont nettement inclinés vers l'intérieur.

Cette presque île présente un intérêt très particulier, car c'est là que se trouve la grotte de Furninha qui a été fouillée par F. N. Nery Delgado et dont la faune a été étudiée par E. Harlé. Choffat, puis Lautensach, ont montré que cette petite presque île liasique avait été reliée aux îles Berlenguas, granitiques et gneissiques, et qu'elles en ont été séparées par l'ablation marine. La preuve en a été cherchée dans l'existence de galets de granite et de quartz dans les sables rouges de cette grotte.

Les limons rouges de la grotte de Furninha contiennent une faune de Mollusques et de Vertébrés *chaude* et un outillage acheuléen d'après M. Boule.

Les considérations tirées de l'altitude (15<sup>m</sup>) de ces dépôts n'ont pas plus de valeur que pour ceux de la grotte du Cap Cantin près de Safi. Ce sont probablement des matériaux éboulés dans une fissure. De nombreuses traces de limons rouges existent d'ailleurs dans les cavités du karst, en partie déblayées par la mer.

Mes observations me montrent qu'en ce point, un fragment du littoral *chelléen* est donc conservé, mais qu'il représente le bord d'un chenal séparant Peniche (et les Berlenguas) du continent. A l'époque des limons rouges, cet ensemble aurait été surélevé puis aurait été l'objet d'une érosion vigoureuse qui a créé le karst et les grottes. Postérieurement, un système de fracture a abaissé les Berlenguas et facilité l'action de l'abrasion marine.



De cette phase de soulèvement date probablement le chenal si curieux par où la Mer de Paille débouche dans l'Atlantique en aval de Lisbonne, quand manifestement au cours plus ancien du Tage est marqué par la *ria* sous-marine qui limite au Nord la prolongation du Cap d'Espichel.

Je pense donc avoir mis en évidence : 1° l'existence d'une zone de surélévation littorale à l'extrémité de l'Arrabida d'une part, de Cascais à Peniche, ou peut-être à Nazare, d'autre part.

Cette zone de surélévation est limitée au Nord et au Sud par deux grandes flexures parallèles ENE-WSW : *a*, celle du Tage qui est des traits majeurs de la tectonique de la Péninsule hispanique et se prolonge de près de 100<sup>km</sup> dans l'Atlantique : *b*, celle qui limite au Nord la zone de culmination transversale (*Hauptscheidegebirge*) de Theobald Fischer et que je prolonge jusqu'à la mer.

Au nord de Nazare et jusqu'à Espinho, la côte actuelle est basse, plate, due aux apports récents.

ANATOMIE VÉGÉTALE. — *Accélération évolutive des radicelles dans des racines traumatisées*. Note de M<sup>lle</sup> MADELEINE FOURCROY, présentée par M. Alexandre Guillaiermond.

J'ai montré qu'une lésion dans le point végétatif d'une racine en voie de croissance provoque des modifications anatomiques non seulement dans le développement de cette racine jusqu'à des distances considérables du point lésé, mais encore dans le mode d'insertion de ses radicelles (<sup>1</sup>). Dans les deux cas, les modifications se traduisent surtout par des phénomènes d'accélération dans l'évolution de l'appareil conducteur. En ce qui concerne les radicelles, au lieu de présenter un rapport *direct* assuré par les vaisseaux des phases alternes donc primitives, elles ont un raccord *latéral* assuré par des éléments superposés et secondaires précocement formés.

La présente Note étend ces résultats. Il ne s'agit plus pour la racine mère d'un traumatisme du point végétatif, mais d'une lésion située à la base de l'hypocotyle d'un Choux cultivé et produite par la piqure d'un insecte qui y dépose ses œufs. Une zoocécidie se développe dont les effets se font sentir très loin au-dessous et au-dessus du point lésé. Je ne parlerai ici que des radicelles.

(<sup>1</sup>) *Comptes rendus*, 200, 1935, p. 2213.

On sait que toute lésion de la racine a pour effet d'accroître le nombre des radicelles et de hâter leur apparition. Je vais montrer que les radicelles elles-mêmes, présentant dès leur naissance un développement vasculaire plus avancé que celui qu'elles ont dans une insertion normale, se comportent comme la racine mère. Extérieurement, la racine montre un chevelu de ramifications touffues et entremêlées. Les coupes successives révèlent une prolifération anormale en radicelles de second et troisième ordre dès que



la radicelle de premier ordre est libérée des tissus de la racine mère. La figure met en évidence un fait d'accélération beaucoup plus considérable encore; c'est à l'intérieur même des tissus de la racine mère qu'une radicelle de second ordre s'est constituée, dès l'insertion anormale de la radicelle de premier ordre. Cette radicelle première présente une accélération évolutive telle que le raccord vasculaire de la radicelle seconde est lui-même anormal, réalisé par les éléments superposés hâtivement différenciés. En effet, en coupe longitudinale axiale, ce raccord a l'aspect d'un cône vasculaire dont la base est remplie de parenchyme médullaire, parenchyme qui n'existe jamais dans une insertion normale. La figure montre d'ailleurs une autre radicelle de second ordre, née hors des tissus de la racine mère, et pour

laquelle, à cette distance, toute influence accélératrice a cessé; le raccord se fait normalement. C'est, à ma connaissance, la première fois qu'est signalée la ramification d'une radicelle avant sa sortie des tissus de la racine.

Or la coupe est faite à 3<sup>mm</sup> au-dessous du niveau de la piqûre de l'insecte, à 0<sup>mm</sup>,5 au-dessous de l'expansion gallaire. Une fois de plus, je constate une influence à distance des traumatismes. Non seulement le développement vasculaire de la racine mère se trouve accéléré, mais cette accélération évolutive intéresse les radicelles successives : d'une part, leur précocité et leur nombre augmentent, d'autre part, elles peuvent elles-mêmes donner naissance à des radicelles dont l'insertion présente un état évolutif accéléré.

De mes observations sur diverses familles, il résulte que traumatismes mécaniques, chimiques ou biologiques ont une même conséquence : modifier l'évolution vasculaire de la plante dans le sens d'une accélération. Le traumatisme biologique est à la fois mécanique par la piqûre et chimique par les produits injectés, mais il intéresse des tissus moins jeunes qui cependant réagissent dans le même sens et très loin du point lésé.

CYTOLOGIE VÉGÉTALE. — *Sur une nouvelle technique analogue à la réaction de Feulgen et son application à l'étude de l'évolution des éléments nucléolaires et des satellites.* Note de M. YU CHIH-CHEN, présentée par M. Alexandre Guilliermond.

On sait que l'hématoxyline au fer colore de façon identique nucléoles et chromosomes. D'autre part les colorations polychromes manquent en général de netteté dans le matériel végétal et leur électivité devient douteuse envers de très petits éléments pour lesquels la différenciation n'aboutit souvent qu'à des mélanges de teintes qui excluent toute précision dans des études très fines. La réaction de Feulgen est parfaitement élective des chromosomes et des satellites, mais le nucléole qui demeure incolore dans les techniques bien conduites est difficilement visible dès la fin de la prophase et son évolution ne peut plus être suivie à partir de la métaphase, stade où il se fragmente en général. Les conditions de visibilité du nucléole sont parfois améliorées par une coloration de fond au vert lumière, mais dans ce cas on a des images moins nettes qu'au Feulgen naturel et comportant même des mélanges de teintes.

La nouvelle technique proposée est destinée au matériel végétal : elle

relève de l'analyse chromatique et a été réalisée dans le but de compléter et non de remplacer la réaction de Feulgen, réaction microchimique des chromosomes muette sur l'évolution du nucléole. Elle permet de suivre exactement les rapports entre la chromatine thymonucléique et la substance nucléolaire pendant la cinèse.

Résumons sommairement cette technique avant d'exposer les premiers résultats qu'elle nous a permis d'obtenir. Les préparations coupées à 5<sup>µ</sup> et collées à l'albumine sont hydrolysées par l'acide chlorhydrique normal



à 60° pendant 15 minutes, puis soigneusement lavées à l'eau distillée pendant 20 minutes. On colore par la fuchsine acide anilinée à 2 pour 100 pendant une minute et demie, on passe quelques secondes dans une solution d'acide chlorhydrique à 2,5 pour 100, puis on différencie à fond par l'eau de robinet jusqu'à ce que les chromosomes restent seuls colorés. A ce moment on colore de une à une minute et demie par le vert lumière à 1,5 pour 100 et on lave à l'eau de robinet jusqu'à élimination de l'excès de vert lumière et réapparition des chromosomes.

La coloration réussit après toutes les fixations, mais particulièrement bien après le Flemming convenablement blanchi à l'eau oxygénée. Les



nucléoles sont en vert lumière franc, le protoplasme en vert pâle, les chromosomes en rouge ou rouge violet; les précipités vacuolaires peuvent parfois se colorer en vert jaunâtre, mais, même dans ce cas, toute confusion avec les nucléoles est impossible avec un peu d'habitude.

Nous avons appliqué cette coloration à l'étude des satellites dans les méristèmes radiculaires de *Tulipa*. A l'interphase, la chromatine thymonucléique (Feulgen) adhère toujours étroitement au nucléole en de nombreux points. Au cours de la prophase, le réseau chromatique se décolle du nucléole et, finalement, la chromatine thymonucléique n'est plus adhérente à ce dernier que par les satellites portés par quelques chromosomes. S. Navaschin cité par Ghimpu <sup>(1)</sup> a indiqué *Tulipa* comme le végétal où les satellites sont les plus beaux. D'après S. Navaschin également, les satellites ne séjourneraient pas sur les nucléoles. La question ne nous paraît pas résolue, car voici ce que nous avons observé. Chez *Tulipa* deux ou trois chromosomes paraissent posséder un corpuscule terminal assimilable aux satellites des auteurs. Ces corpuscules sont reliés aux chromosomes par un tractus de longueur inconstante (fig. 3 à 6). Les tractus peuvent faire défaut et les satellites apparaissent alors comme une simple protubérance terminale du chromosome. Dans un grand nombre d'images (fig. 1 à 5), les satellites adhèrent nettement au nucléole ou aux résidus nucléolaires. Ce phénomène peut être suivi de la prophase (fig. 1) à la métaphase (fig. 2 à 6). Dans un cas même (fig. 2), nous avons observé un résidu nucléolaire en bâtonnet relié directement à un chromosome par un tractus. (Dans les figures, les nucléoles sont indiqués par un contour.) En général, les auteurs, qui comme Heitz <sup>(2)</sup> ont minutieusement étudié les relations des satellites avec les nucléoles, n'ont pas pu suivre les phénomènes pendant la métaphase. Nous apportons une nouvelle preuve des importantes relations d'adhérence qui existent entre le nucléole et la substance chromosomique.

---

<sup>(1)</sup> *Recherches cytologiques sur les genres Hordeum, Acacia, Medicago, Vitis et Quercus* (Thèse, Paris, 1930, p. 183).

<sup>(2)</sup> *Planta*, 12, 1931, p. 775-844; 18, 1932, p. 571-636.

CHIMIE VÉGÉTALE. — *Action des sucres sur les Saprologénies*. Note de M. et M<sup>me</sup> FERNAND MOREAU, présentée par M. Pierre-Augustin Dangeard.

Nous avons appliqué les procédés décrits dans une Note récente <sup>(1)</sup> sur l'action de la glycérine sur les Saprologénies à l'étude de l'influence qu'exercent les sucres sur ces mêmes Champignons. L'*Achlya colorata* Pringsh. a été soumis en cultures pures à des doses variées de lévulose, glucose, maltose et saccharose, ajoutées à un milieu témoin, le liquide de Sabouraud au maltose, appauvri au 1/50<sup>e</sup>; il a montré dans ces conditions des altérations de croissance et toute une gamme de morphoses qui rappellent celles produites par la glycérine et qui portent sur les filaments végétatifs et les organes reproducteurs.

La première indication d'une action toxique des sucres s'observe à des doses encore faibles, compatibles avec une croissance du Champignon comparable à celle qu'il offre dans le milieu témoin.

Les premières anomalies constatées concernent les organes reproducteurs. Les rameaux anthéridiens, devenus ondulants, se divisent en branches nombreuses, grêles, qui entourent d'un peloton mycélien les oogones. Le nombre des oogones diminue et beaucoup avortent, soit qu'ils forment une vésicule claire au protoplasme pauvre, soit qu'ils contractent leur contenu en une masse souvent riche en gouttelettes d'huile; leur surface, normalement ornée de quelques épines, devient à peu près lisse. Beaucoup d'œufs naissent anormaux, irréguliers, l'irrégularité étant due à une séparation incomplète des oosphères qui demeurent unies en masses grossièrement lobées.

Les sporanges offrent également des anomalies; ils sont capables de se développer en un filament ordinaire ou d'émettre un diverticule court qui se renfle en un oogone; ils peuvent aussi partager leur protoplasme en fragments irréguliers, plus volumineux que les spores ordinaires et susceptibles de germer dans la cavité du sporange.

Les filaments végétatifs de la périphérie des cultures offrent des formes tortueuses et produisent des rameaux grêles qui s'enroulent souvent autour de sporanges avortés, à la manière dont les rameaux anthéridiens entourent les oogones.

Une proportion de sucre plus élevée vaut aux cultures un développement

---

(1) M. et M<sup>me</sup> F. MOREAU, *Comptes rendus*, 202, 1936, p. 152.

moins exubérant. Les filaments mycéliens deviennent irréguliers, variqueux, trapus avec des rameaux grêles, boudinés, vésiculeux. Les anthéridies sont rares et souffrantes. Les oogones s'hypertrophient, atteignent un diamètre double du diamètre normal (110 $\mu$  au lieu de 50-60 $\mu$ ), forment des organes lisses, piriformes ou difformes, avec ou sans anthéridies.

Le développement n'est plus que très faible pour de plus fortes teneurs en sucres. Le mycélium, d'abord vésiculeux, fait place à des vésicules nombreuses et volumineuses (jusqu'à 400 $\mu$  de diamètre), capables de bourgeonnement, puis à des vésicules plus petites. Celles-ci se font plus rares quand la teneur en sucre s'élève et, bientôt, le développement devient nul. Il est d'abord seulement inhibé et se montre susceptible de reprendre si le Champignon est reporté dans le milieu témoin. Des concentrations très élevées déterminent la mort du Champignon.

Tel est, dans ses grandes lignes, le tableau général de l'action des sucres sur l'*Achlya colorata*.

Des différences s'observent dans leur action individuelle. Les plus évidentes sont d'ordre quantitatif. Ainsi, la dose qui provoque la formation d'un mycélium irrégulier est de 4-6 pour 100 pour le lévulose et le glucose, de 10-12 pour 100 pour le maltose et le saccharose. Les oogones fortement hypertrophiés apparaissent pour des teneurs de 3-6 pour 100 de lévulose ou de glucose et de 10 pour 100 de maltose ou de saccharose. Le développement des grosses vésicules correspond aux teneurs de 6 pour 100 en lévulose, 8 pour 100 de glucose, 12 pour 100 de maltose, 15 pour 100 de saccharose. Les petites vésicules se forment en présence de 10 pour 100 de glucose et de 25 pour 100 de maltose ou de saccharose. Elles se raréfient à la dose de 15 pour 100 de glucose et de 30 pour 100 de saccharose ou de maltose. Tandis qu'une proportion de 12 pour 100 de lévulose, et de 25 pour 100 de glucose, dans le milieu de base, entraîne la mort du Champignon, il faut 35 pour 100 de maltose ou de saccharose pour produire le même effet.

Les deux sucres en C<sup>6</sup>, glucose et lévulose, ont des toxicités voisines, ainsi que les sucres en C<sup>12</sup>, maltose et saccharose. Ces quatre sucres se rangent, selon leur toxicité croissante, dans l'ordre suivant :

Saccharose, maltose-glucose, lévulose.

La toxicité plus élevée des sucres en C<sup>6</sup> est peut-être liée à leur poids moléculaire plus faible. On serait tenté de le croire en observant que les anomalies que nous venons de décrire ne se rencontrent pas sur des milieux de haute teneur en amidon, polysaccharide de poids moléculaire élevé.

CHIMIE VÉGÉTALE. — *Une plante nouvelle à colchicine, le lofout, Liliacée saharienne.* Note de M. **EMILE PERROT**, présentée par M. Marcel Delépine.

En 1933, M. Aug. Chevalier signalait une plante prédésertique de la tribu des Colchicées, rencontrée par lui dans le Sahara central et méridional et que les indigènes regardent comme une espèce mortelle pour les chèvres et les chameaux.

Le chef de bataillon Lelong, commandant les troupes de la région de Zinder, lui ayant fait un envoi d'échantillons récoltés par le capitaine Couturier, elle fut identifiée à l'*Androcymbium gramineum* Mac Bridge; or Aug. Chevalier s'aperçut qu'elle se trouvait déjà dans son herbier, comme envoi du docteur P. Ducellier, qui l'avait cueillie dans l'oasis de Bilma, en 1911. En effet, elle figure dans le livre de cet auteur sous le nom de *Erythrostictus punctatus* Schlecht., qui est lui-même synonyme de *Melianthium gramineum* Cav.

La détermination botanique de cette espèce est donc aujourd'hui précisée; elle porte en langue toubou, les noms de *lofout* et, en kanoun, celui d'*el bassal n'gaboubé*, ce qui signifie *oignon de corbeau*; elle a toutes les apparences d'un colchique.

En dehors de l'oasis de Bilma, elle existe dans les palmeraies sahariennes où l'eau est à fleur de terre, au Timnero, à Djado et Tedjéré et sans doute est-elle moins rare qu'on l'avait cru jusqu'à présent.

Désirant connaître la cause de la toxicité de cette espèce, nous avons pu, grâce au lieutenant-colonel Montangerand, commandant du Cercle militaire de Zinder, obtenir un lot de graines, de tubercules et de feuilles, pour en faire la description et l'analyse chimique; il fut recueilli dans l'oasis de Bilma par le commandant Londres.

Les bulbes, plus petits que chez le *Colchicum autumnale* et plus élargis que dans ce dernier, sont cordiformes, avec une gouttière profonde latérale, présentant à la partie inférieure un petit bulbe de remplacement; la structure anatomique est la même dans les deux espèces, qui renferment des grains d'amidon, toutefois légèrement plus volumineux dans la plante saharienne et groupés par deux ou trois, en forme de cloche, avec la face d'accolement aplatie et un hile en croix, très net dans la partie arrondie.

---

(<sup>1</sup>) *Exploration botanique de l'A. O. F.*, 1920, p. 657.



Les graines sont sensiblement de même forme dans les deux espèces, mais de couleur un peu plus claire dans l'espèce saharienne et un peu plus petites: le poids moyen de cent graines est de 0<sup>g</sup>,36 à 0<sup>g</sup>,37, tandis que dans l'espèce européenne, il est de 0<sup>g</sup>,56 environ.

L'examen microscopique ne fournit aucune particularité saillante, ni dans le tégument, ni dans l'albumen.

*Examen chimique.* — Toutes les parties de la plante, feuilles, fleurs, bulbes et semences, renferment un alcaloïde identifié par ses réactions à la colchicine, ce qui les rend toxiques et confirme les dires des indigènes. L'extraction de l'alcaloïde a été faite au laboratoire par mon collaborateur, le D<sup>r</sup> Bourcet, par la méthode de Kremel et sa caractérisation par les réactions classiques de Zeissl-Fühner.

Il a été obtenu 3<sup>g</sup>,7 de colchicine au kilogramme pour les graines et 2,9 pour les bulbes.

— D'autres analyses faites sur ma demande au laboratoire de contrôle des médicaments ont donné: pour les semences, 5,4 pour 1000 en bases brutes, dont 3,75 de colchicine.

Quant aux feuilles et aux fleurs, elles sont également très toxiques, car l'analyse y décèle encore plus de 1 pour 1000 de colchicine.

En résumé, l'*Androcymbium gramineum* Mac Br., ou *lofout*, est une Colchicée des oasis prédésertiques du Sahara méridional, de tous points comparable au *Colchicum autumnale* L. de l'Europe et qui renferme de la colchicine en quantité voisine de la moyenne obtenue chez ce dernier dans les divers organes. Nonobstant les difficultés de transport, il pourrait servir à l'extraction industrielle de cet alcaloïde qui, cependant, paraît de conservation un peu difficile à l'air, surtout en solution, quand il provient de l'espèce saharienne.

BIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Remarques sur quelques caractères de la sécrétion de Primula obconica.* Note de M. MAURICE HOCQUETTE, présentée par M. Louis Blaringhem.

Dans son travail sur la formation des huiles et des essences chez les végétaux, Mesnard (1) a émis l'idée, en ce qui concerne plus particulièrement les essences, que les gouttelettes internes sont formées d'une substance différente de celle qui, extravasée, s'accumule dans les espaces sous-cuticulaires

(1) MESNARD, *Ann. Soc. Nat.*, 7<sup>e</sup> série, *Bot.*, 18, 1893, p. 1.

ou dans des appareils spéciaux. Des hypothèses analogues ont été soutenues par Hanstein <sup>(1)</sup> et Tschirch <sup>(2)</sup>.

Sans préjuger d'une analogie de composition chimique entre les corps sécrétés par *Primula obconica* et les substances étudiées par Mesnard, Hanstein et Tschirch, nous avons remarqué que le produit de sécrétion offre des caractères microchimiques différents suivant qu'on l'étudie, soit dans la cellule, soit lorsqu'il s'est accumulé dans le réservoir ou répandu à l'extérieur par rupture de la cuticule. Ces caractères se rapportent à la solubilité, à la colorabilité et à quelques réactions spéciales; nous n'indiquons ici que les réactions démontrant ces différences.

Le bleu d'indophénol s'étant, comme nous l'avons précédemment indiqué <sup>(3)</sup>, montré un colorant favorable à l'examen des inclusions intracellulaires, nous nous en sommes servi pour contrôler leur disparition ou leur persistance dans la cellule après action de divers solvants. Les fragments d'organes portant des productions épidermiques ont été plongés, frais ou après fixation au formol sucré, dans les liquides et examinés à intervalles réguliers. Cette technique nous a donné les résultats suivants : la sécrétion intracellulaire est très soluble dans l'alcool éthylique à 100°, 90° et 70°, dans l'alcool amylique, l'alcool méthylique, l'éther de pétrole, le chloroforme, l'acide acétique, l'alcool-éther, l'hydrate de chloral, le sulfure de carbone, la lessive de potasse diluée, assez soluble dans l'alcool éthylique à 50°, la benzine; peu soluble dans l'alcool isobutylique; *très lentement* soluble dans l'acétone et l'éther éthylique; insoluble dans l'alcool éthylique faible et dans les carbonates alcalins. La sécrétion sous- et extra-cuticulaire est extrêmement soluble dans tous ces réactifs y compris l'acétone et l'éther à l'exception des alcools éthyliques faibles et des carbonates alcalins.

Faiblement et difficilement colorables par la plupart des colorants des corps gras, les inclusions cellulaires ne réduisent que très faiblement l'acide osmique qui les colore en brun clair et les insolubilise lentement; l'action ultérieure de l'alcool ne provoque pas de réduction secondaire. Au contraire, lorsqu'elle se trouve dans le réservoir ou à l'extérieur de la cuticule, la sécrétion se montre nettement réductrice vis-à-vis de l'acide osmique en prenant un ton noir.

La réaction d'Unwerdorben-Franchimont ou de Fichler, à l'acétate de

---

(1) J. HANSTEIN, *Bot. Zeit.*, 21, 1868, p. 697.

(2) A. TSCHIRCH, *Die Harze und die Harzbehälter*, 2<sup>e</sup> édit., Leipzig, 1905.

(3) M. HOCQUETTE, *Comptes rendus*, 202, 1936, p. 234.

cuivre, n'est positive que pour la sécrétion extra-cytoplasmique; nous n'avons jamais observé de coloration verte des inclusions.

L'action d'une solution de cyanine teint le plus souvent les inclusions en bleu violacé; dans le réservoir et à l'extérieur, la sécrétion est presque toujours colorée en rouge pourpre violacé.

Le sulfate de bleu de Nil ne colore que très faiblement les inclusions qui apparaissent réfringentes et très légèrement bleutées; la sécrétion sous- ou extra-cuticulaire prend une teinte bleu violacé foncé.

La base du bleu Victoria ne colore en rouge que la sécrétion sous- ou extra-cuticulaire.

La saponification suivant la technique de Molisch fait apparaître, dans la cellule (nous avons surtout examiné la cellule terminale du poil), de rares amas de cristaux polarisant la lumière; les amas cristallins sont beaucoup plus abondants à l'extérieur des cellules au voisinage des poils, dans le liquide de la préparation. Après séjour dans l'acétone la saponification ne donne plus aucun résultat.

De ces réactions il est possible de déduire que la sécrétion n'a pas la même composition dans la cellule et hors de celle-ci. Elles mettent en particulier en évidence (réduction de l'acide osmique, réaction d'Unwerdorben-Franchimont, saponification, caractères de solubilité et de colorabilité), la présence probable dans le produit sécrété, alors qu'on ne trouve pas inclus dans le cytoplasme, d'acides gras ou d'un mélange de graisses neutres et d'acides gras. La présence d'acides gras expliquerait peut-être le virage de la cyanine. Les acides gras et graisses neutres à l'état libre feraient au contraire à peu près complètement défaut dans la cellule et n'entreraient pas d'une façon apparente dans la constitution des inclusions.

GÉNÉTIQUE. — *Comparaisons entre quelques Pois et leurs hybrides, relativement à la composition élémentaire des graines.* Note <sup>(1)</sup> de M<sup>me</sup> CÉCILE SOÛA-BOURDOUIL, présentée par M. Louis Blaringhem.

Nous avons examiné la teneur en carbone, hydrogène, azote et cendres des graines de diverses variétés de Pois (*Pisum sativum* L., *Pisum arvense* L. et *Pisum Jomardii* Schrank.) afin de les comparer entre elles et avec leurs hybrides. Les teneurs en carbone et hydrogène ont été déterminées par

---

(<sup>1</sup>) Séance du 16 mars 1936.

semi-micro-combustion suivant la technique de Wahl et Sisley (<sup>1</sup>); la teneur en azote par semi-micro-Kjeldahl, les résultats ayant été vérifiés, dans les cas des poudres moyennes, par la méthode de Dumas; les cendres par combustion à la plus basse température possible.

Toutes les graines proviennent de cultures effectuées à la station Berthelot de Bellevue (S.-et-O.) dans des conditions aussi semblables que possible. Dans quelques cas on a reproduit les analyses sur des graines récoltées les années antérieures à 1935. Les résultats suivants sont relatifs à des poudres moyennes obtenues à partir de 10 graines dépouillées de leurs téguments. Les résultats sont ramenés à 100<sup>s</sup> de substance desséchée vers 105° dans le vide à l'appareil de Bouillot modifié par J. Rabaté.

Pour le carbone et l'hydrogène nous avons obtenu chez les variétés pures les chiffres suivants :

<i>Pisum.</i>	C.	H.
<i>Pisum sativum</i> var. ridée (Le Délicieux) .....	46,10	6,46
» lisse (Très hâtif d'Arras).....	45,23	6,35
<i>Pisum arvense</i> .....	45,44	6,14
<i>Pisum Jomardii</i> .....	45,23	6,22

Nous remarquons que les teneurs en carbone et hydrogène sont très voisines les unes des autres. Si l'on calcule la différence entre la somme carbone + hydrogène + azote + cendres, on trouve des chiffres qui ne correspondent pas exactement à l'oxygène mais qui donnent une idée comparative de la teneur en oxygène des variétés examinées. Ces chiffres sont également très voisins entre eux : (Le Délicieux, 38,5; Très hâtif d'Arras, 40,5; *arvense*, 41,2; *Jomardii*, 41,5). Les deux derniers pois sont légèrement plus riches en oxygène.

Nous avons analysé, de la même manière, quelques graines hybrides prises individuellement et dépouillées de leurs téguments. Ces résultats sont les suivants :

	C.	H.
Le Délicieux × Très hâtif d'Arras F <sub>1</sub> lisse.....	45,3	6,1
Le Délicieux × <i>P. Jomardii</i> F <sub>1</sub> lisse.....	45,1	6,4
F <sub>3</sub> lisse.....	45,2	6,2
intermédiaire.....	45,6	6,2
Le Délicieux × <i>P. arvense</i> F <sub>1</sub> lisse.....	45,4	6,2
F <sub>1</sub> lisse.....	45,6	6,2
ridé.....	46,0	6,3
intermédiaire.....	45,7	6,3

(<sup>1</sup>) *Bull. Soc. chim. Fr.*, 4<sup>e</sup> série, 43, 1928, p. 1279 et suiv.



Chez les hybrides, comme chez les parents, les teneurs en carbone et hydrogène sont très voisines les unes des autres. Les différences de composition relatives à la qualité des glucides que nous avons mises en évidence pour les mêmes variétés n'affectent donc pas sensiblement leur composition élémentaire ni celle de leurs hybrides. D'ailleurs si l'on substitue la forme amidon à la forme saccharose, plus hydratée, proportionnellement à la teneur de chaque variété, les différences apportées par cette substitution sont inférieures à 1 pour 100, de l'ordre des erreurs d'expériences.

Par contre, la teneur en azote pour 100 de substance sèche présente, dans les cas étudiés, des différences qui ne peuvent être expliquées uniquement par des fluctuations, mais qui apparaissent liées à la variété. Voici les chiffres donnés par la même variété *Pisum sativum* (Le Délicieux) récoltée en 1931, 4,94; en 1933, 4,71; en 1935, 4,91. Dans l'ensemble j'ai trouvé pour : Très hâtif d'Arras, 4,6, 4,41, 4,5; pour *Pisum arvense*, 4,1, 3,8, 4,0; pour *Pisum Jomardii*, 3,8, 3,83.

Nous avons enfin examiné, de la même manière, la teneur en azote graine par graine de quelques hybrides choisis parmi les formes et couleurs disjointes :

Le Délicieux  $\times$  Très hâtif d'Arras  $F_1$  lisse, 4,6, 4,52; Le Délicieux  $\times$  *arvense*  $F_1$  lisse, 4,38,  $F_2$  ridé, 4,44; lisse, 4,21, 4,1, 3,95.

*P. arvense*  $\times$  Le Délicieux  $F_2$  : lisse blanc, 4,15; blanc à hile noir, 3,8; lisse brun piqueté de violet, 4,1; ridé blanc, 4,2, 5,3, 3,88; intermédiaire, 4,2; brun, 4,6, 4,44.

Le Délicieux  $\times$  *Jomardii*  $F_1$  : 4,12;  $F_3$  : lisse vert, 3,85, 3,8; lisse vert piqueté de violet, 4,16, 3,91; intermédiaire, 4,2; ridé, 4,48.

Chez les hybrides de *Pisum* on peut désormais admettre que la teneur en azote n'est pas liée directement à la couleur ni à la forme des grains.

Mais ces essais ne sont pas complètement négatifs; on constatera que les hybrides de la 1<sup>re</sup> à la 4<sup>e</sup> génération donnent souvent des taux d'azote notablement inférieurs à la moyenne des taux des parents : 10 cas sur 15 pour les descendants de la combinaison *P. arvense*  $\times$  *P. sativum*; 6 cas sur 7 pour *P. Jomardii*  $\times$  *P. sativum*. Ce résultat suggère l'hypothèse, qui ne peut être définitivement établie qu'après des analyses nombreuses et longues : à savoir qu'une ségrégation est possible dans le sens de la récessivité de la graine la plus riche en azote.

GÉNÉTIQUE. — Nouveaux hybrides interspécifiques d'*Iris Pogoniris*.

Note de M. MARC SIMONET, présentée par M. Louis Blaringhem.

Ces dernières années, notre collection d'*Iris* s'étant très heureusement complétée d'espèces nouvelles, et celles-ci ayant abondamment fleuri en 1934 et 1935, nous en avons profité pour tenter les croisements les plus variés. Plusieurs hybrides ayant été réalisés entre espèces à nombres chromosomiques différents, il nous a été possible, dès la germination, de vérifier si les graines obtenues résultaient bien d'un véritable croisement, puisque l'hybride, d'une manière générale, possède exactement la somme des nombres chromosomiques haploïdes des parents.

Dans la présente Note, nous faisons connaître neuf nouveaux hybrides interspécifiques, actuellement en excellent état de végétation, qui ont été ainsi vérifiés caryologiquement; ce sont les combinaisons suivantes :  $2n=20$ , *I. attica* Boiss. et Held. ( $n=8$ )  $\times$  *I. mellita* Janka ( $n=12$ );  $2n=24$ , *I. pumila* L. ( $n=16$ )  $\times$  *I. attica* Boiss. et Held. ( $n=8$ );  $2n=28$ , *I. chamaeiris* Bert. ( $n=20$ )  $\times$  *I. attica* Boiss. et Held. ( $n=8$ );  $2n=32$ , *I. chamaeiris* Bert. ( $n=20$ )  $\times$  *I. mellita* Janka ( $n=12$ ), *I. chamaeiris* Bert. ( $n=20$ )  $\times$  *I. Reichenbachii* Heuff. ( $n=12$ ) et *I. chamaeiris* Bert. ( $n=20$ )  $\times$  *I. pallida* Lamk. ( $n=12$ );  $2n=40$ , *I. pumila* L. ( $n=16$ )  $\times$  *I. macrantha* Hort. ( $n=24$ );  $2n=44$ , *I. chamaeiris* Bert. ( $n=20$ )  $\times$  *I. aphylla* L. ( $n=24$ ) et *I. chamaeiris* Bert. ( $n=20$ )  $\times$  *I. Ricardii* Hort. ( $n=24$ ).

Ces hybrides sont tout à fait inédits et ont été obtenus entre espèces de la section *Pogoniris*, laquelle réunit tous les *Iris* ayant des fleurs à sépales ornés de barbes sur la ligne médiane, des graines sans arille et une garniture chromosomique polyploïde multiple de 4 :  $n=8, 12, 16, 20$  et  $24$ (<sup>1</sup>).

Les cinq premiers hybrides résultent du croisement d'espèces du groupe *Iris Pogoniris nains*, tandis que les quatre autres ont été obtenus entre espèces appartenant à deux groupes différents de la même section : *Pogoniris nains* et *Grand Pogoniris de l'Europe et de l'Asie*. -

Fait intéressant, toutes les espèces intercroisées possèdent non seulement des nombres chromosomiques différents, mais sont encore originaires de centres géographiques distincts : *I. chamaeiris* (France et Italie); *I. attica*

(<sup>1</sup>) M. SIMONET, *Bull. Biol. France et Belgique*, 66, 1932, p. 255-444.

(Grèce et Caucase); *I. pumila* (Autriche, Hongrie et Russie); *I. mellita* (Thrace et Asie Mineure); *I. Reichenbachii* (Hongrie et Balkans); *I. Ricardii* et *I. macrantha* (Asie Mineure).

Ces hybrides montrent l'étroite parenté qui existe entre les différentes espèces *Pogoniris*, puisque celles-ci s'intercroisent sans grande difficulté; ce que confirme d'ailleurs leur organisation nucléaire, car c'est une même série polyploïde qui les caractérise, alors que nous avons déjà montré que l'aneuploïdie est prévalente chez les *Iris* <sup>(1)</sup>.

L'*I. chamaeiris* étant intervenu six fois dans les hybrides que nous signalons aujourd'hui, et si nous rappelons qu'il a déjà été croisé avec succès, non seulement avec d'autres *Pogoniris*, mais encore avec des plantes de sections botaniques bien différentes (*Oncocyclus*, *Regelia* et *Evansia*), on ne sera pas sans remarquer la facilité avec laquelle cette espèce subit l'hybridation. Ce fait doit être dû en partie à la complexité de sa composition génétique et de son organisation caryologique dans la série polyploïde ( $n = 20$ ), et en partie à ce que cette plante toujours abondante dans les collections, a été, plus qu'une autre, largement utilisée par les hybrideurs par suite de ses qualités particulières (plante naine et floraison hâtive). Pour toutes ces raisons, il se trouve qu'actuellement l'*I. chamaeiris* est le seul, parmi les *Iris*, à avoir contribué à la formation d'autant d'hybrides.

Ces hybrides n'offrent pas qu'un intérêt d'ordre botanique ou génétique, certains doivent même avoir quelque valeur horticole si, comme il y a tout lieu de le croire, ils sont intermédiaires entre leurs parents. Ainsi, sont à grandes fleurs et à floraison tardive (15 mai) les espèces *Ricardii* et *macrantha*, alors que les *I. pumila* et *chamaeiris* sont à fleurs de moyenne grandeur et à floraison hâtive (*I. chamaeiris*, 15-20 avril) ou très hâtive (*I. pumila*, 1-15 avril). Il existe donc une différence d'au moins un mois entre la floraison des plantes de ces deux groupes d'*Iris*, intervalle que sont déjà venu combler d'une manière heureuse les *Iris intermédiaires* (*I. chamaeiris*  $\times$  *I. macrantha*) <sup>(2)</sup>; mais les combinaisons que nous venons de réaliser seront probablement tout autres, certaines espèces employées étant fort différentes. Par exemple l'*I. pumila*  $\times$  *I. macrantha* devrait être encore plus précoce et l'*I. chamaeiris*  $\times$  *Ricardii* plus vigoureux, puisque, parmi les *Pogoniris*, l'*I. pumila* est le plus hâtif et l'*I. Ricardii* celui dont la taille est la plus élevée.

(1) M. SIMONET, *Ann. des Sci. Nat. Bot.*, 10<sup>e</sup> série, 16, 1934, p. 229-383.

(2) M. SIMONET, *Journ. Soc. Nat. Hort. France*, 6<sup>e</sup> série, 2, 1935, p. 103-110.

Enfin, du point de vue caryologique, ces hybrides auront une méiose irrégulière, et seront en conséquence plus ou moins stériles, ayant été réalisés entre espèces à nombres chromosomiques différents. Toutefois, l'*I. pumila* ( $n = 16$ )  $\times$  *I. macrantha* ( $n = 24$ ) doit faire exception; en effet, ses parents ont tous deux un nombre de chromosomes double (tétraploïde) des types auxquels ils se rapportent directement : l'*I. attica* ( $n = 8$ ) étant souvent considéré comme une simple forme de l'*I. pumila* ( $n = 16$ ), alors que l'*I. macrantha* ( $n = 24$ ) est apparenté à l'*I. pallida* ( $n = 12$ ). Cet hybride se trouve donc exactement dans les mêmes conditions que l'*I. autosyndetica* <sup>(1)</sup> pour subir une conjugaison autosyndétique des chromosomes d'origine maternelle d'une part ( $8 + 8$ ), d'origine paternelle d'autre part ( $12 + 12$ ), lors de la maturation des cellules sexuelles, d'où vraisemblablement formation régulière de 20 gemini. Ainsi, bien que réalisé entre espèces à nombres de chromosomes différents, l'*I. pumila*  $\times$  *I. macrantha* aura certainement une autre destinée que les huit autres hybrides que nous venons de signaler s'il se comporte comme l'*I. autosyndetica*, lequel est interfertile par suite de l'équilibre parfait dans lequel se trouve les deux garnitures chromosomiques parentes qui contiennent chacune un double complément d'éléments homologues, isochromosomiques, et dès lors susceptibles de s'apparier autosyndétiquement.

MYCOLOGIE. — *Sur un nouvel Entophyte du groupe des Harpellacées Lég. et Dub., parasite des larves d'Éphémérides. Note* <sup>(2)</sup> de M<sup>lle</sup> M. GAUTHIER.

Le champignon parasite qui fait l'objet de la présente Note se rattache au groupe des Harpellacées Lég. et Dub. dont nous avons décrit précédemment plusieurs genres nouveaux en faisant connaître leur reproduction sexuelle ainsi que la singulière particularité de leurs spores asexuelles munies à l'un des pôles de longs filaments spirales caducs <sup>(3)</sup>.

Comme ses congénères, cet Entophyte vit fixé et abrité dans le rectum d'une larve aquatique d'Insecte, la larve de *Centropilum luteolum* Müll., où nous l'avons rencontré d'une façon presque constante dans divers étangs froids et rivières du Dauphiné. Voisin du genre *Genistella* par sa morpho-

<sup>(1)</sup> M. SIMONET, *Bull. Biol. France et Belgique*, 69, 1934, p. 178-212.

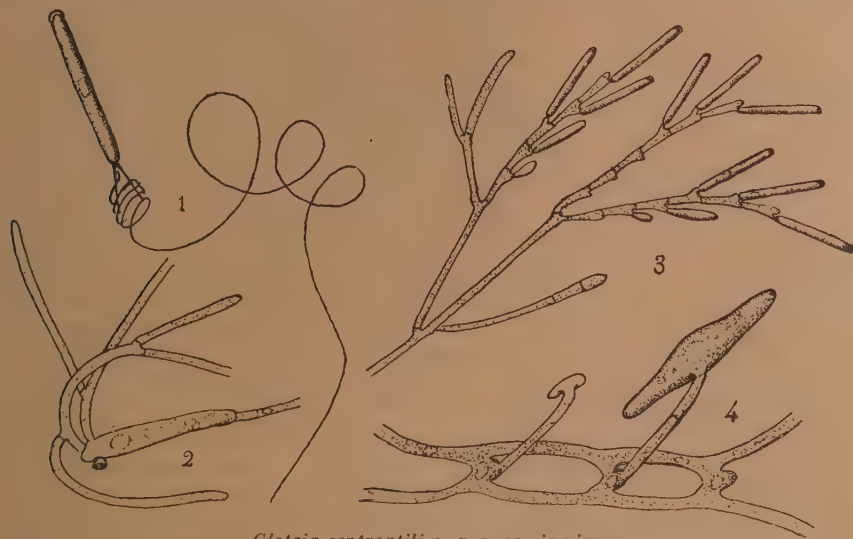
<sup>(2)</sup> Séance du 16 mars 1936.

<sup>(3)</sup> L. LÉGER et M. GAUTHIER, *Comptes rendus*, 200, 1935, p. 1458.



logie générale, il s'en distingue cependant par la forme de ses spores asexuelles ce qui nous engage à créer pour lui un genre nouveau, *Glotzia*. Nous l'appellerons *Glotzia Centroptili* n. g. n. sp.

*Glotzia* se présente sous forme de gerbes rameuses composées de plusieurs pieds de 1 à 2<sup>mm</sup> de hauteur plantés les uns à côté des autres sur la cuticule rectale à laquelle ils sont solidement fixés par un pavillon adhésif et terminés par des épis sporulés toujours tournés vers l'extérieur. Souvent de



*Glotzia centroptili* n. g. n. sp. *in vivo*.

Fig. 1. Spore asexuelle venant de se détacher  $\times 600$ . — Fig. 2. Partie basilaire et fixatrice d'un pied  $\times 350$ . — Fig. 3. Épis terminaux fructifères  $\times 350$ . — Fig. 4. Sexualité; une zygospore mûre et une en voie de formation  $\times 600$ .

gros *Amœbidium* se voient enroulant leur crosse autour des filaments du champignon et parfois même fixés sur celui-ci.

Comme la plupart des Harpellacées, l'Entophyte montre un axe principal et des rameaux secondaires, toujours formés par une seule file de cellules uninuclées de 80 à 150<sup>u</sup> de long sur 4 à 5<sup>u</sup> de large. La cellule basilaire de l'axe principal, plus large et relativement plus courte (60 à 70<sup>u</sup>  $\times$  10 à 12<sup>u</sup>) est fixée au substratum par un pavillon callosique latéral et, à sa base, naissent 2 ou 3 grosses branches secondaires qui vont pousser dans la direction de l'axe central et donner comme lui des rameaux latéraux terminés généralement par des épis fructifères (fig. 2 et 3).

La formation des spores (azygospores) s'effectue, comme dans les autres représentants de ce groupe, selon le processus décrit par Léger et Duboscq dans *Harpella* et plus tard par Poisson (1) pour son *Dixidium* qui, croyons-nous, est à rapprocher de ce groupe. Dans notre genre *Glotzia* chaque épi sporulé peut atteindre 100 à 120 $\mu$  de long et comprendre jusqu'à 6 à 7 cellules sporogènes donnant par bourgeonnement des spores insérées suivant une hélice allongée (fig. 3).

Chaque spore, en forme de baguette cylindrique de 40 $\mu$  sur 4 $\mu$ , est à paroi épaisse réfringente et présente à son extrémité libre un petit capuchon brillant. A maturité la spore se détache en entraînant deux courts appendices divergents, rigides et épais, de 10 $\mu$  environ, entre lesquels se déroule un filament extrêmement grêle, au moins 7 à 8 fois plus long que la spore (fig. 1).

Outre les azygospores que nous venons de décrire, certains thalles montrent de grosses zygosporos biconiques d'origine sexuelle semblables à celles de *Genistella ramosa* et qui se forment, comme dans ce genre, de la manière suivante : deux filaments voisins, à protoplasma très vacuolaire, envoient, en regard, deux petits bourgeons qui vont se fusionner. A leur point de jonction légèrement renflé et au niveau duquel s'effectue une fusion nucléaire, apparaît bientôt un court prolongement de 30 $\mu$  sur 3 $\mu$  dont l'extrémité se renfle en une petite masse d'abord sphérique qui grossit rapidement en s'inclinant sur le pédicelle et prend peu à peu une forme en navette à grand axe presque parallèle au pédicelle (fig. 4).

A maturité, les zygosporos de 50 à 60 $\mu$  sur 15 $\mu$ , à paroi très épaisse et réfringente avec un noyau central, se détachent, entraînant avec elles leur petit pédicelle accolé latéralement, et sont expulsées à l'extérieur.

*Diagnose.* — *Glotzia centropitili* n. g., n. sp., Harpellacée à thalle rameux de 1 à 2<sup>mm</sup> fixé à la cuticule rectale des larves de *Centroptilum luteolum* par un pavillon adhésif. Spores (azygospores) en bâtonnets cylindriques de 40 $\mu$   $\times$  4 $\mu$  munies à l'extrémité proximale de deux pointes divergentes et d'un long filament spirale. Zygosporos biconiques de 60 $\mu$   $\times$  15 $\mu$  insérées très obliquement sur le pédicelle.

---

(1) R. POISSON, *Ann. de Parasitologie*, 10, n° 5, septembre 1932, p. 435.

CYTOLOGIE — *Sur le noyau du Diplocystis schneideri* Kunstl.

Note de M. GEORGES SOUCHÉ.

Le *Diplocystis schneideri* Kunstl., parasitant la cavité générale de *Periplaneta orientalis* L., est composé de deux sphérules accolées d'à peu près égale dimension; chacune d'elles renferme un noyau. Les individus jeunes, non encore trop bourrés de granulations amyloïdes ont des noyaux visibles assez facilement, par transparence, en place.

Chaque noyau occupe à peu près le centre de sa sphérule. Une sphérule d'un exemplaire placé entre lame et lamelle ayant éclaté, son noyau en sort ainsi que ses granulations amyloïdes. Peu après le noyau de l'autre sphérule se déplace à l'intérieur de celle-ci, franchit, sans paraître rencontrer de résistance la partie étranglée placée au niveau de la surface d'accolement des deux sphérules, puis, arrivant dans la première, en sort, à son tour, par la partie éclatée. Il y a donc deux noyaux chez le *Diplocystis schneideri* Kunstl. : un par sphérule.

Les noyaux sortent toujours ainsi dès que les sphérules sont brisées; dans leur sortie ils sont accompagnés de granulations amyloïdes qui emplissent l'intérieur des sphérules; il ne reste sur place que l'enveloppe vide. L'ensemble forme, en dehors de la coque, un nuage opaque et blanc, dans lequel les noyaux sont visibles lorsque la couche des granulations s'est amincie, après son étalement. Dès que les noyaux sont libérés, ils se déplacent sans heurts, avec une très grande vitesse entre la lame et la lamelle, dans le liquide ambiant, en se faufilant entre les granulations amyloïdes.

Le noyau, sphérique, a un diamètre égalant environ le sixième de celui de la sphérule qui le contient. La taille du *Diplocystis schneideri* Kunstl. variant de 1<sup>mm</sup>,8 à 2<sup>mm</sup> au plus chez les très grands exemplaires, le noyau présente, en effet, un diamètre variant lui-même de 0<sup>mm</sup>,3 à 0<sup>mm</sup>,33. Cette proportion paraît très constante chez l'adulte; chez les jeunes, le noyau étant proportionnellement plus gros que chez l'adulte, elle approche le plus souvent le cinquième.

Le noyau est entouré d'une membrane très fine, à double contour. L'épaisseur de cette membrane est à peu près négligeable comparativement au diamètre du noyau lui-même. La membrane est très résistante car on peut faire subir au noyau des pressions relativement considérables sans en provoquer l'éclatement.

Ce n'est que grâce à sa membrane que l'on peut examiner le noyau, à l'état naturel, sans emploi de réactifs colorants; sans elle, étant donné sa transparence et l'absence de toute coloration propre, on ne pouvait l'étudier. Il se colore facilement avec le vert de méthyle, le violet de gentiane, la safranine; c'est cette dernière qui nous a procuré les résultats les plus satisfaisants.

A l'aide de réactifs colorants, on distingue à l'intérieur du noyau une tache sombre constituée par une masse chromatique entourée d'une mince membrane et comprenant le plus souvent plusieurs lobes groupés de façons diverses; ces lobes sont généralement au nombre de quatre; toutefois sur certains éléments on peut en compter cinq, six, sept et même une dizaine. Chaque lobe comprend un espace central clair nettement délimité et une couche limitante très nette, très sombre, et qui semble très épaisse.

Ces lobes sont disposés de façon très variable et leurs axes longitudinaux sont plus ou moins inclinés les uns par rapport aux autres : tantôt par leur disposition ils dessinent un Y, tantôt un X; une virgule, un crochet ou un amas de forme plus ou moins irrégulière; chacun des lobes est soit ovale, soit arrondi; ils ont à peu près tous la même dimension.

La masse chromatique est presque toujours placée excentriquement, au voisinage de la membrane; quelquefois même, elle paraît la toucher au point qu'on ne distingue entre elles aucune démarcation nette. Cette position excentrique de la masse chromatique est une règle bien constante.

Si l'on considère le noyau correspondant à chaque sphérule d'un *Diplocystis*, on s'aperçoit que la masse chromatique de l'un est loin d'être identique comme forme générale, comme situation, forme, nombre et dimensions des lobes, à celle de l'autre. Il peut arriver, par exemple, que l'on trouve quatre lobes dans l'un des noyaux et cinq ou six dans l'autre, ou même que l'on constate une masse indivise d'un côté et une masse divisée de l'autre.

Le nucléoplasme plus ou moins fluide selon les individus présente un aspect assez variable. Au milieu d'une masse paraissant uniforme, on voit souvent des séries de granulations de dimensions diverses et plus ou moins rapprochées les unes des autres; ces granulations ne semblent pas occuper la même place, dans le noyau, à tout instant; en outre elles ne sont pas réparties également et leur densité de répartition varie à la fois selon le lieu et le moment considérés. On observe parfois une sorte de fin réseau constitué par des lignes souvent rayonnantes, elles-mêmes constituées par des granulations et qui délimitent un certain nombre de petites masses polyédriques. Fréquemment, une masse réticulée rattache la masse chromatique à la membrane.



CYTOLOGIE. — *Sur la localisation de la vitamine A dans les globules rouges du sang des Vertébrés au cours de l'évolution de ces globules.* Note de M. PHILIPPE JOYET-LAVERGNE, présentée par M. Arsène d'Arsonval.

Tous les globules rouges d'une préparation de sang de Vertébrés ne sont pas exactement dans le même état au point de vue de leur teneur en vitamine A <sup>(1)</sup>. Cette hétérogénéité est-elle l'expression de l'existence, parmi les globules, de stades divers dans l'évolution cellulaire? Pour essayer de répondre à cette question nous avons fait l'étude du sang du cœur du Triton crêté dans deux conditions différentes : 1° conditions normales : étude du sang d'un Triton normal; 2° conditions expérimentales : étude du sang d'un Triton qui, soit après un jeûne, soit après une blessure, a été soumis à une alimentation abondante. Les conditions expérimentales ont été réalisées conformément aux indications données par Jolly <sup>(2)</sup> et par Comandon, de Fonbrune et Jolly <sup>(3)</sup> pour obtenir, dans le sang, de nombreuses formes de globules jeunes.

*Vitamine A du cytoplasme : 1° Conditions normales.* — Les globules rouges du sang du cœur et des gros vaisseaux renferment peu de vitamine A. Sous l'action du trichlorure d'antimoine, il apparaît dans le cytoplasme d'un globule deux ou trois fines baguettes placées à proximité du noyau, souvent aux extrémités de son grand axe. Parfois, certains globules présentent en outre quelques rares baguettes ou quelques granules dans le reste du cytoplasme. A côté de ce type de globule, qui est le plus fréquent, on peut trouver, dans une même préparation, des globules plus riches en baguettes bleues répandues dans tout le cytoplasme et d'autres, au contraire, qui sont dépourvus de vitamine A. La recherche du chondriome par les méthodes que nous avons indiquées <sup>(4)</sup> fait apparaître des images semblables à celles que donne le chlorure d'antimoine. La vitamine A du cytoplasme et des globules est localisée au chondriome.

*2° Conditions expérimentales.* — Dans chaque expérience l'étude a porté sur le sang du cœur. Une partie du sang prélevé sert à la recherche de la

(<sup>1</sup>) PH. JOYET-LAVERGNE, *Comptes rendus*, 201, 1935, p. 1219.

(<sup>2</sup>) *Archiv. anat. mic.*, 6, 1904, p. 455-632.

(<sup>3</sup>) *C. R. Soc. Biol.*, 117, 1934, p. 975.

(<sup>4</sup>) *La Cellule*, 63, 1934, p. 45.

vitamine A, l'autre partie servant à la recherche du chondriome. Les conditions expérimentales ont provoqué l'apparition de nouveaux globules. On trouve, dans les préparations, à côté de globules adultes, des formes jeunes qu'il est facile de reconnaître grâce à la description donnée par Jolly (*loc. cit.*). Une action de courte durée du trichlorure d'antimoine sur ces formes jeunes met en évidence de nombreuses baguettes bleues dans le cytoplasme. La recherche du chondriome dans les globules jeunes décèle de nombreux chondriocentes et les images obtenues sont semblables à celles que donne le trichlorure. Nous retrouvons donc, chez les cellules qui viennent de se former, le caractère que présentent les globules plus âgés : aux diverses étapes de l'évolution d'un globule rouge, la vitamine A du cytoplasme se trouve sur le chondriome. La différence de teneur en vitamine A du cytoplasme des globules rouges du Triton est une conséquence de l'état du chondriome de ces globules.

La cause de l'hétérogénéité constatée dans une préparation de globules rouges de Vertébré au point de vue de la teneur en vitamine A (1) doit être interprétée comme l'expression du fait que tous les globules d'une préparation ne sont pas au même stade de leur évolution. *Les globules jeunes, ayant un chondriome plus abondant, ont leur cytoplasme plus riche en vitamine A.*

*Vitamine A du noyau.* — Dans les diverses préparations du sang de Triton (conditions normales et conditions expérimentales), chaque fois que le noyau d'un globule rouge présente un nucléole, ce nucléole contient de la vitamine A. Le nucléole présente parfois une certaine hétérogénéité dans sa structure, la disposition de la vitamine A rappelle cette hétérogénéité. Dans les formes jeunes des globules, certains noyaux présentent de la vitamine A à l'état diffus. Faut-il penser que la localisation de la vitamine A dans le nucléole n'est pas un fait général ou devons-nous considérer que l'état diffus correspond à une étape de l'évolution du nucléole ? En tenant compte des observations faites sur les noyaux de diverses cellules végétales, nous adoptons cette dernière interprétation.

ZOOLOGIE. — *Observations sur les cellules abortives et l'embryologie des larves fondatrices des Dicyémides*. Note <sup>(1)</sup> de M. HENRI NOUVEL, présentée par M. Charles Pérez.

J'ai signalé <sup>(2)</sup>, dans la très jeune larve immigrante du nématogène fondateur de *Dicyemenea eledones*, la présence de cellules abortives à disposition axiale antérieure et postérieure. J'ai également indiqué que toutes les cellules antérieures contenaient de grosses boules éosinophiles qui ressemblent plutôt à des cellules phagocytées qu'à des substances de réserve. D'autre part Lameere (1916) a signalé, dans les larves fondatrices de *Pseudicyema truncatum* et de *Microcyema vespa*, l'existence, dans les cellules périphériques, de gros corpuscules contenant un ou plusieurs grains d'une substance que les réactifs colorent comme la chromatine.

J'ai repris l'examen de très jeunes larves de *Ps. truncatum* et de *M. vespa*. J'ai pu me rendre compte qu'il s'y trouvait des éléments cellulaires qui ont échappé jusqu'ici à l'investigation, peut-être à cause de leur petite taille, mais surtout par le fait qu'on ne peut les observer que dans les plus petites larves prélevées dans des Seiches âgées de quelques jours seulement et pêchées à peine depuis quelques heures.

Dans la larve fondatrice de *Ps. truncatum*, en plus de 28 cellules périphériques et des trois cellules axiales, entre ces deux catégories de cellules et presque toujours au niveau des trois cellules parapolaires, j'ai observé parfois deux petites cellules dont l'aspect témoigne d'une dégénérescence plus ou moins avancée. Le plus souvent l'une des deux cellules s'est divisée en deux éléments minuscules (*fig. 3, cv*). Dans un cas (*fig. 4*) l'une des deux cellules a englobé l'autre et il n'y a aucun doute qu'elle est en train de la résorber par digestion. Dans l'évolution qui paraît la plus normale il se forme quatre cellules qui sont phagocytées par les cellules périphériques : c'est là l'origine des quatre corpuscules éosinophiles signalés par Lameere.

Dans les très jeunes larves fondatrices de *M. vespa*, le nombre des cellules abortives est considérable et doit être de l'ordre de 30 à 40 (*fig. 1 et 2*). Ces cellules n'atteignent généralement pas 2<sup>u</sup>. On les trouve soit entre les cellules axiales et les cellules périphériques, soit en voie de résorption dans des vacuoles des cellules périphériques et même parfois

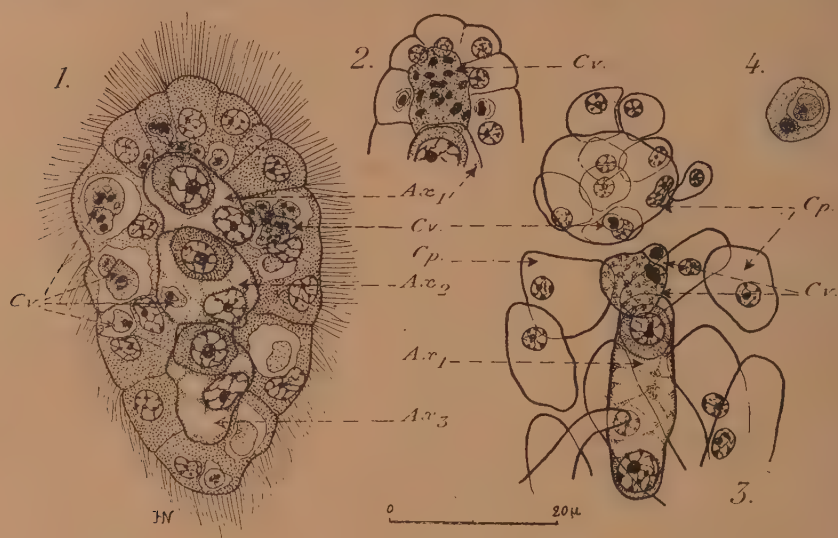
---

(<sup>1</sup>) Séance du 16 mars 1937.

(<sup>2</sup>) H. NOUVEL, *Comptes rendus*, 201, 1935, p. 1507.

des cellules axiales. Elles sont toujours plus abondantes dans la région antérieure. Dans un cas (*fig. 2, cv*), j'en ai observé une vingtaine constituant un amas entre les cellules de la tête, les cellules parapolaires et l'extrémité antérieure de la cellule axiale antérieure.

Dans tous les cas les cellules abortives sont très éosinophiles et le sont d'autant plus que leur état de cytolyse est plus avancé; les noyaux se



Les figures 1 et 2 sont relatives à des larves fondatrices de *Microcyema vespa*;  
les figures 3 et 4 à celles de *Pseudocyema truncatum*.

$Ax_1, Ax_2, Ax_3$ , cellules axiales numérotées dans l'ordre antéro-postérieur;  $Cp$ , cellules parapolaires;  
 $Cv$ , cellules abortives.

résolvent alors en granules très chromatiques. A un état de digestion plus avancé, toute trace nucléaire disparaît.

Ces observations permettent de conclure :

1° Chez les larves des nématogènes fondateurs, il n'y a pas de réserves trophiques figurées d'origine endocellulaire. Les réserves sont constituées par des cellules abortives. Je rappellerai que les larves vermiformes des autres phases ne contiennent jamais d'enclaves vitellines et accumulent seulement du glycogène. La vitellogénèse ne s'effectue que dans les cellules périphériques de l'organisme maternel adulte.

2° La larve des nématogènes fondateurs a un développement embryonnaire beaucoup plus compliqué que celui des autres phases vermiformes.



Dans la zone interne il se développe un nombre plus ou moins grand de cellules qui ont probablement toutes la même valeur embryologique. Parmi ces cellules, deux ou trois privilégiées deviennent les cellules axiales; chacune de ces dernières englobe une cellule qui devient cellule germe; quand elles en englobent plusieurs, l'une devient cellule germe et les autres sont résorbées. Toutes les autres cellules internes sont résorbées par les cellules périphériques et sont utilisées comme réserve alimentaire par la jeune larve.

PHYSIOLOGIE. — *Différence profonde entre le degré de nécessité des vitamines A et B, à une époque précise de la croissance du jeune Rat, et dans le cas d'un régime très riche en glucides.* Note de M<sup>me</sup> LUCIE RANDOIN et de M. ROGER NETTER, présentée par M. Émile Schribaux.

Les vitamines A et B sont-elles sans cesse, avec toutes les variétés de régimes, indispensables au même degré depuis le début jusqu'à la fin de la croissance? — Au cours de la croissance, y-a-t-il des époques où l'absence de vitamine A peut produire des effets beaucoup plus nocifs que ceux qui sont déterminés par l'absence de vitamines B, ou inversement?

Dans la vie des jeunes Mammifères, il est une époque particulièrement critique: c'est celle qui correspond au sevrage, au moment précis où le jeune devient capable d'utiliser les aliments qui sont mis à sa disposition. Ce moment, chez le Rat, est atteint lorsque l'animal est âgé de 25 jours environ; son poids est alors de 30 à 32<sup>g</sup>.

Nos premières recherches effectuées en vue de répondre aux questions formulées plus haut, ont porté sur des Rats de 30 à 32<sup>g</sup> répartis en quatre lots (de 6 individus chacun) soumis aux quatre régimes artificiels suivants, très riches en glucides:

*Régime I.* — Régime artificiel renfermant à la fois les vitamines B et la vitamine A: peptone de muscle, 18 pour 100; saccharose pur, 78 pour 100; mélange de sels, 4 pour 100; papier filtre et eau distillée, à volonté; 46<sup>mg</sup> par animal et par jour d'huile de foie de morue (vitamine A), unique source de lipides (<sup>1</sup>); 250<sup>mg</sup> par animal et par jour d'extrait de levure de bière (vitamines B).

*Régime II.* — Régime renfermant les vitamines B, dépourvu de vitamine A,

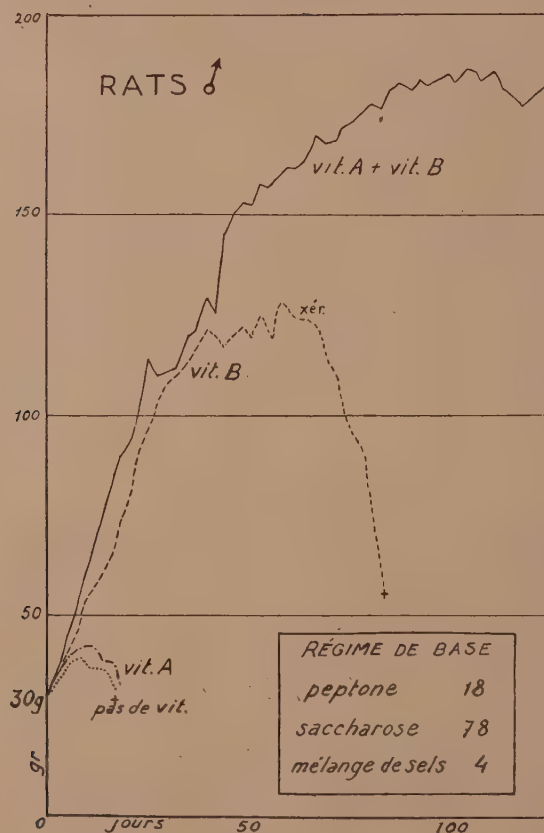
(<sup>1</sup>) Les Rats consommant chaque jour, selon leur poids, de 10 à 15<sup>g</sup> du régime; l'huile qu'ils ingèrent tous, dans les quatre lots, correspond à des taux très minimes de lipides (de 0<sup>g</sup>,4 à 0<sup>g</sup>,3 pour 100<sup>g</sup> du régime de base).

différant du régime I par la substitution, aux 46<sup>mg</sup> d'huile de foie de morue, de 46<sup>mg</sup> d'huile d'olive privée de vitamine A.

*Régime III.* — Régime renfermant la vitamine A, dépourvu de vitamines B, différant du régime I par la suppression de l'extrait de levure.

*Régime IV.* — Régime dépourvu à la fois de vitamines B et de vitamine A par suppression de l'extrait de levure et de l'huile de foie de morue, laquelle est remplacée par un poids égal d'huile d'olive privée de vitamine A.

*Résultats.* — I. Le régime artificiel renfermant les deux vitamines A et B assure aux jeunes Rats une croissance et une santé satisfaisantes.



II. Le régime renfermant les vitamines B et dépourvu de vitamine A, assure pendant 1 mois et 10 jours une croissance normale et provoque ensuite tous les symptômes d'une avitaminose A typique.

III. Le régime renfermant la vitamine A et dépourvu des vitamines B, ne permet pas la croissance et provoque la mort en moins de 20 jours.

IV. Le régime dépourvu à la fois de vitamines B et de vitamine A donne des résultats identiques au précédent (voir le graphique).

*Conclusions.* — Si l'on donne au très jeune Rat, dès l'époque précise où il peut cesser de vivre aux dépens du lait maternel, un régime de base très riche en glucides, c'est-à-dire dans certaines conditions d'équilibre alimentaire, on observe une différence profonde entre le degré de nécessité de la vitamine A et le degré de nécessité des vitamines B.

Effectivement, en l'absence des vitamines B, que la vitamine A soit présente ou non, le jeune Rat ne peut croître et il meurt rapidement : il ne possède donc pas de réserves de vitamines B à l'âge de 25 jours.

En présence des vitamines B, dans une première période, que la vitamine A soit présente ou non, le développement se poursuit d'une manière identique. Ce n'est qu'au bout de six semaines que l'absence de vitamine A commence à faire sentir ses effets (voir le graphique).<sup>1</sup>

On est donc en droit de conclure que, vers l'âge de 25 jours, le jeune Rat qui reçoit un régime très riche en glucides et en vitamines B ne semble pas avoir besoin qu'on lui fournisse de la vitamine A. La vitamine A d'origine alimentaire, n'aurait, tout de suite après le sevrage, aucune fonction immédiate à remplir (elle se mettrait simplement en réserve), tandis que les vitamines B de la ration assureraient à ce moment sans répit l'utilisation des glucides.

S'il est démontré que ce fait peut être généralisé à tous les jeunes Mammifères au moment où ceux-ci sont en état d'abandonner le lait maternel, il serait indispensable, dans le cas où ils reçoivent un régime très riche en glucides, de leur fournir en même temps une quantité relativement forte de vitamines B pour assurer leur croissance et même leur existence.

PHARMACOLOGIE. — *Étude quantitative des phénomènes de synergie. Contribution à l'étude du mécanisme des phénomènes de potentialisation de l'action hypnotique chez le Rat.* Note de M<sup>lle</sup> LAIA OLSZYCKA, présentée par M. Charles Achard.

J'ai montré (<sup>1</sup>), qu'il est possible de mettre en évidence des phénomènes de potentialisation de l'action hypnotique, chez la Souris. Chez le Rat,

---

(<sup>1</sup>) LAIA OLSZYCKA, *Comptes rendus*, 201, 1935, p. 796.

l'étude de l'association alcool-acide éthylbutylbarbiturique m'a permis non seulement de confirmer les phénomènes de synergie antérieurement observés, mais encore de tenter d'approfondir leur mécanisme.

A cet effet, j'ai injecté, par la voie intraveineuse, à des Rats, soit de l'alcool, soit de l'acide éthylbutylbarbiturique, soit des associations de ces deux substances en proportions variables.

Les associations utilisées ont été les suivantes : 1° 2<sup>mg</sup>,4 d'alcool (en solution glucosée à 30 pour 100) par gramme, dose qui produit 2 à 3 minutes de sommeil et 0<sup>mg</sup>,045 d'acide éthylbutylbarbiturique (en solution carbonatée à 1/200° par gramme, dose qui produit 11 minutes de sommeil; 2° 3<sup>mg</sup>,2 d'alcool par gramme, dose qui produit 54 minutes de sommeil, et 0<sup>mg</sup>,045 d'acide éthylbutylbarbiturique par gramme.

Ces deux associations produisent respectivement 191 et 297 minutes de sommeil.

J'ai calculé pour chaque dose utilisée le quotient de la durée du sommeil produit par l'association (chiffre expérimental) par la somme des durées de sommeil produit par chacune des substances employée seule (chiffre théorique). Ce quotient [coefficient de potentialisation (*loc. cit.*)] atteint respectivement, dans ces deux cas, les valeurs de 14,7 et de 4,5.

D'autre part j'ai dosé, dans le sang et l'encéphale, de deux groupes de Rats recevant, soit de l'alcool, soit les associations décrites ci-dessus, les quantités d'alcool qui y étaient fixées, après des temps divers.

Ces deux groupes d'animaux ont été sacrifiés après des temps variant de 5 à 270 minutes; l'alcool a été dosé par la méthode de M. Nicloux <sup>(1)</sup> dans le sang et l'encéphale, comme il est consigné dans le tableau ci-après. Des animaux témoins recevant la même dose d'alcool, 2<sup>mg</sup>,4 par gramme et 3<sup>mg</sup>,2 par gramme, ainsi que la même quantité de carbonate de soude <sup>(2)</sup> que les animaux recevant l'association sont sacrifiés après des temps identiques variant de 5 à 270 minutes.

Les résultats obtenus montrent : 1° qu'une association de doses actives d'alcool et d'acide éthylbutylbarbiturique produit un sommeil dont la durée est nettement supérieure à la somme des durées de sommeil produit par chaque substance utilisée seule; 2° qu'il n'y a aucune différence dans la fixation de l'alcool dans le sang, et l'encéphale des animaux recevant, soit uniquement de l'alcool, soit l'association alcool-acide éthylbutylbarbiturique, bien qu'au moment des dosages l'état des animaux soit nettement

---

(1) *Bull. Soc. Chim. biol.*, 13, 1931, p. 857.

(2) L'acide éthylbutylbarbiturique est dissous dans une solution de carbonate de sodium à 1/200°. Or, ce carbonate agit sur le centre bulbaire et provoque une diminution de la fixation de l'alcool; pour opérer comparativement, la même dose de carbonate a été injectée aux animaux témoins.



différent : veille chez les animaux recevant l'alcool, sommeil chez les animaux recevant l'association des hypnotiques; 3° que la potentialisation de l'action hypnotique chez le Rat, due à l'association alcool-acide éthylbutylbarbiturique, n'a pas pour cause la pénétration plus complète ou plus rapide de l'alcool.

Animaux recevant 0 <sup>mg</sup> ,045 de carbonate de soude par gramme.		Animaux recevant 0 <sup>mg</sup> ,045 d'ac. éthylbarbiturique et 0 <sup>mg</sup> ,045 de carbonate de soude par gramme.	
Quantité moyenne (dans 5 expériences) (gramme) d'alcool pour 100 fixée par		Quantité moyenne (dans 5 expériences) (gramme) d'alcool pour 100 fixée par	
le sang.	l'encéphale.	le sang.	l'encéphale.
État des animaux au moment du dosage.		Temps après lequel les animaux sont sacrifiés (minutes).	
<i>a. Injection de 2<sup>mg</sup>,4 d'alcool par gramme (dose qui produit 2 à 3 minutes de sommeil).</i>			
0,304	0,321	veille	5
0,238	0,252	»	60
0,192	0,187	»	95
<i>b. Injection de 3<sup>mg</sup>,2 d'alcool par gramme (dose qui produit 54 minutes de sommeil).</i>			
0,412	0,389	sommeil	5
0,324	0,304	veille	60
0,300	0,286	»	95
0,181	0,175	»	270

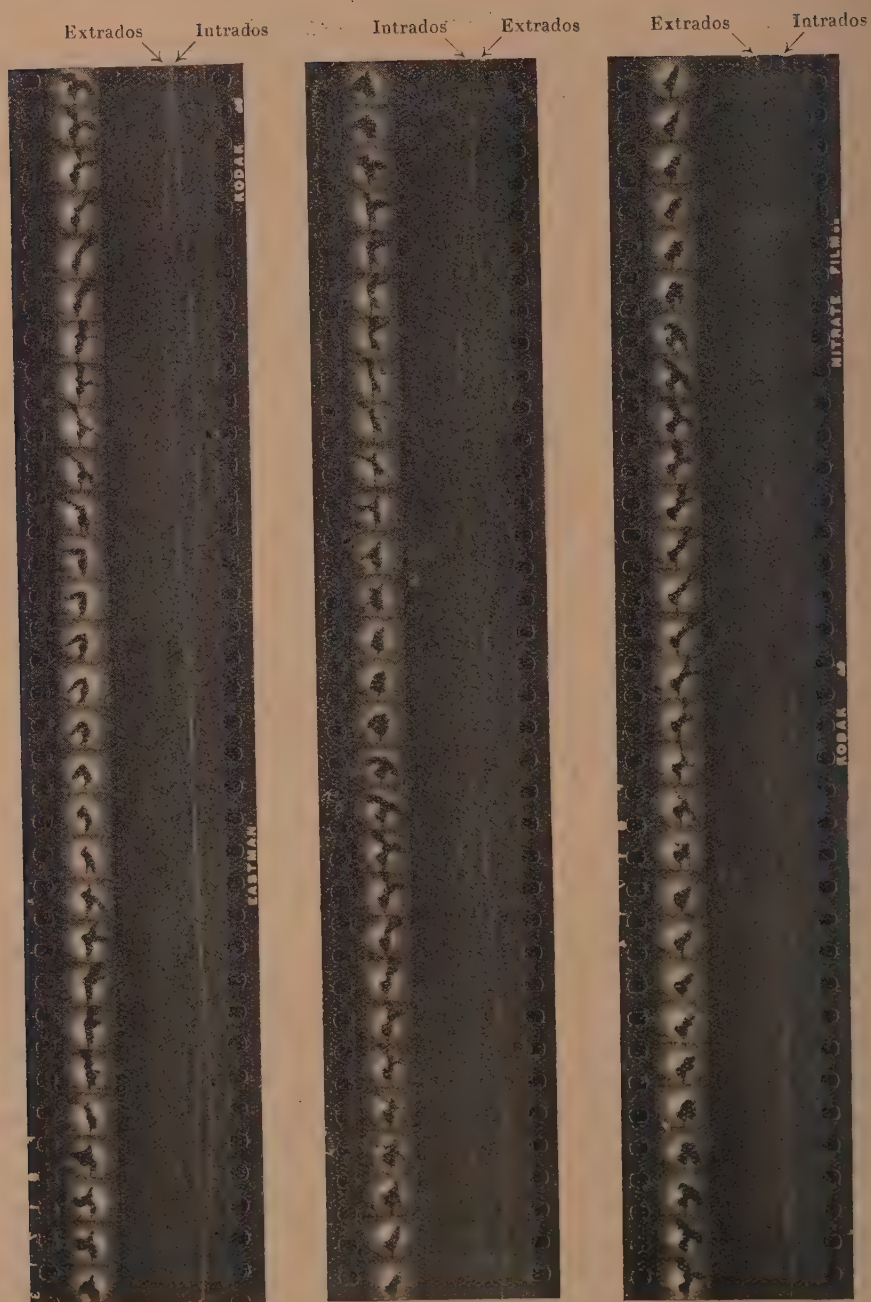
MÉCANIQUE ANIMALE. — *Essais d'enregistrements des attitudes successives des ailes d'un pigeon et des variations de pression correspondantes.* Note de MM. **ANTOINE MAGNAN** et **HENRY GIRERD**, présentée par M. Arsène d'Arsonval.

Nous avons déjà signalé les résultats obtenus en étudiant les variations de pression autour d'un Pigeon battant des ailes (<sup>1</sup>). Pour donner plus de valeur à ces résultats, il nous a paru indispensable de chercher à lier ces variations, mises en évidence par nous, aux positions correspondantes des ailes de l'oiseau.

Nous avons utilisé à cet effet l'ultra-cinéma Magnan à deux objectifs (<sup>2</sup>) modifié pour les besoins particuliers de cette étude.

(<sup>1</sup>) *Comptes rendus*, 201, 1935, p. 1145 et 1221.

(<sup>2</sup>) A. MAGNAN, *Le vol des Insectes*, Paris, 1934.



Enregistrements des attitudes successives des ailes d'un pigeon  
et des variations de pression correspondante.

Rappelons que, dans ce cinématographe, la pellicule se déplace d'un mouvement continu et sensiblement uniforme devant les objectifs et que les images photographiques sont obtenues grâce à un obturateur tournant rapidement et portant plusieurs séries de deux fentes convenablement disposées.

Pour nos expériences, l'un des objectifs employés avait 35<sup>mm</sup> de distance focale et était obturé par un disque à six fentes radiales, ce qui nous a permis d'obtenir d'un pigeon situé à 4<sup>m</sup> de l'appareil des images placées sur une moitié de la pellicule et ayant environ 6<sup>mm</sup> de côté, à une fréquence variant de 100 à 1000 vues par seconde.

L'autre objectif de 150<sup>mm</sup> donnait sur la seconde moitié du film les images des spots fournis par les miroirs des manomètres servant à mesurer les dépressions provoquées par le coup d'aile, soit sur l'extrados, soit sur l'intrados et réfléchis sur une règle graduée.

Les spots avaient sur cette règle un peu plus de 2<sup>mm</sup> de diamètre et étaient occultés par les graduations de celle-ci. On prenait donc sur la pellicule quand celle-ci était entraînée, et à côté des vues du pigeon, des enregistrements continus des deux spots; lorsque la mise au point était convenable, les images de ces spots étaient striées par les graduations, ce qui permettait des lectures directes sur les agrandissements photographiques sans avoir à tenir compte des échelles.

La reproduction d'une partie d'un film ainsi obtenu montre de façon très nette la variation des pressions suivant les différentes phases du battement. On constate en effet que la dépression d'extrados, c'est-à-dire celle qui existe sur la face supérieure de l'aile, se produit durant l'abaissement, alors que la dépression d'intrados, c'est-à-dire celle qui existe sur la face inférieure de l'aile, a lieu pendant la relevée.

Il y a lieu de noter que nous n'avons pu encore mesurer de cette façon les variations de pression que sur la partie de l'aile voisine de l'articulation de la main, partie pour laquelle les variations de vitesse sont plus faibles qu'à l'extrémité du fouet. On peut cependant penser que les variations de pression doivent se produire, à l'amplitude près, tout le long de l'envergure et que l'articulation de la main peut être considérée comme une région de dépression moyenne, aussi bien sur le dessus que sur le dessous de l'aile.

BIOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Sur le sort définitif d'une femelle par induction hormonale.* Note <sup>(1)</sup> de M<sup>me</sup> VÉRA DANTCHAKOFF, transmise par M. Maurice Caullery.

L'ovaire induit par la folliculine et réalisé aux dépens de l'ébauche testiculaire est capable d'exercer des influences féminisantes, l'organisme <sup>(2)</sup> témoignant la faculté acquise de produire lui-même de la folliculine. Mais le fonctionnement de l'ovaire induit se montre à la longue insuffisant dans un organisme à déterminisme génétique mâle et l'ovaire lui-même incapable de se maintenir. Par conséquent la phase femelle induite chez un oiseau à déterminisme génétique mâle est transitoire. Il manque à l'ovaire induit une conformité entre les structures histologiques réalisées et le déterminisme sexuel génétique. L'ovaire non seulement disparaît (en laissant, toutefois, des traces indélébiles et indubitables de la réalité de son existence antérieure; cf. *infra* les résultats de l'autopsie), mais ses tissus sont entièrement remplacés par un tissu testiculaire fonctionnel.

Dans le conflit entre le *déterminisme génétique mâle* et les structures femelles induites malgré lui, c'est le premier qui *triomphe en fin de compte*. Ceci a été illustré par une nouvelle phase subie par l'oiseau, dont la cinétique sexuelle nous a donné des preuves d'effets féminisants déployés par un ovaire induit. Au mois de février, l'oiseau fournit une *réaffirmation complète de son sexe réel*. Il développa une crête longue de 13<sup>cm</sup>, haute de 8 et épaisse à sa base de 3<sup>cm</sup>. Deux faucilles commençaient à pousser et l'oiseau fécondait des poules.

J'ai sacrifié l'oiseau le 11 février, à l'âge de 10 mois et 7 jours. A l'autopsie, deux gonades ont été trouvées, dont la gauche avait 5<sup>cm</sup> de longueur sur 3 de largeur et la droite 3<sup>cm</sup>, 5 de longueur. La gonade gauche, bosselée, présentait à son rebord médio-caudal plusieurs lobes délimités par des incisures profondes. L'empreinte de la phase ovarique subie antérieurement se manifestait nettement par la configuration de la gonade. La gonade se continuait en un organe aplati, piriforme, l'épidydime, qui passait à un canal en tire-bouchon, le canal déférent; celui-ci s'ouvrait dans le cloaque. La gonade droite, plus grande et plus lisse, et son canal excréteur présentaient la même disposition. En outre deux beaux oviductes,

---

<sup>(1)</sup> Séance du 9 mars 1936.

<sup>(2)</sup> *Comptes rendus*, 202, 1936, p. 879.



sous la forme de gros boyaux fortement froncés et fixés à leurs ligaments, se trouvaient de chaque côté. L'oviducte gauche, très long, ouvert à son bout céphalique, se trouvait séparé du cloaque par une très mince membrane. L'oviducte droit était d'un tiers moins long et fermé à ses deux extrémités.

Le jus des gonades à l'état frais contenait des myriades de spermatozoïdes vivants, et leur structure, à part quelques particularités, était celle de testicules, avec canalicules séminifères et spermatogenèse intense. Des travées conjonctives assez larges, séparaient les canalicules et contenaient de nombreuses cellules interstitielles (cette fois à caractère mâle). Les canalicules de l'épididyme étaient tapissés d'un épithélium cylindrique, muni de beaux cils. Dans la partie caudale, les canaux déférents, plus particulièrement du côté gauche, contenaient dans leurs parois des amas de tissu lymphoïde.

La *forme étrange de la gonade gauche* et la présence des *oviductes* constituaient un *document authentique de la phase femelle* que ce coq en pleine activité sexuelle mâle avait subie. Les oviductes avaient atteint un degré de haute perfection; à leurs extrémités caudales, ils présentaient une structure très différenciée: une muqueuse, particulièrement riche en tissu glandulaire et une forte musculaire. Tapissée d'un épithélium à gros replis, à cellules cylindriques munies de cils, la muqueuse contenait de gros amas de glandes, les unes à cellules claires, les autres bourrées de petites granulations sécrétoires. La persistance des oviductes, dont la structure correspondait à celle d'une jeune poule, et qui maintenant accompagnaient les organes sexuels d'un mâle, témoignait de l'existence de stades limites dans la plasticité et la réversibilité des structures différenciées.

La cinétique sexuelle de l'oiseau, avec les trois phases qu'elle comprend (mâle, initiale, à la suite du déterminisme acquis au moment de la fécondation; femelle, par induction; et mâle de nouveau, à la suite de la réaffirmation du déterminisme génétique), nous permet-elle de le considérer, avec d'autres *femelles par induction hormonale* comme un *intersexué*, dans le sens de Goldschmidt, qui introduisit ce terme? Je ne le crois pas. Pas même, en raison des deux points de virage, que l'oiseau avait subis et de *symptômes d'intersexualité* ou plutôt d'inversion et de réinversion sexuelles, qu'il avait révélés. L'*intersexualité* est basée sur des *anomalies génétiques*, sur des ruptures d'équilibre dans les chromosomes ou dans les valences de gène, tandis que, dans l'*inversion sexuelle hormonale*, l'oiseau garde son *déterminisme génétique intact*.

Nous n'avons fait que mettre à l'épreuve son déterminisme génétique et nous avons appris : que celui-ci peut être *inhibé et longtemps contrebalancé* par les effets de la folliculine; que le substratum cellulaire, dont il est le siège, peut, malgré lui, *être induit* à développer des structures histologiques non conformes; que les structures femelles, induites et hétérologues pour l'organisme mâle, peuvent devenir une *source d'énergies nouvelles* dans l'organisme mâle; que certaines des structures induites, après avoir passé un stade limite dans leur différenciation, *peuvent se maintenir*.

Or les *corrélations germino-somatiques*, réalisées dans une gonade à doubles milieux tissulaires, pour être stables, exigent une *conformité entre les structures réalisées et le déterminisme sexuel génétique*. Le déterminisme génétique, n'étant aucunement modifié dans un embryon folliculinisé, finit par s'accuser. L'oiseau ne devient pas *intersexué* par le fait d'avoir manifesté des oscillations sexuelles temporaires. Il reste un *mâle génétique normal*. Son déterminisme n'est que temporairement contrebalancé dans ses effets par l'action féminisante que possède la folliculine sur la morphogenèse des gonades d'un jeune embryon. Le *sort définitif d'une femelle* par induction hormonale est une *réaffirmation de son sexe génétique mâle normal*.

BIOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Irradiation localisée du myonème du pédoncule des Vorticelles par micropuncture ultraviolette*. Note de M. **SERGE TCHAKHOTINE**, présentée par M. Maurice Caullery.

Le pédoncule des Vorticelles est un organite constitué d'une gaine transparente et d'un filament contractile, le myonème, dans la structure duquel on peut déceler une fine striation transversale. C'est une des structures contractiles les plus différenciées chez les Protozoaires. Les recherches sur le mécanisme de la contraction dans cet appareil ont montré jusqu'ici que la gaine elle-même n'est pas contractile, mais élastique et, quand le myonème se contracte, la gaine se met en tire-bouchon; c'est l'élasticité de la gaine qui redresse ensuite le pédoncule entier et la dilatation du myonème n'est alors qu'un phénomène passif. Chez les cellules mortes naturellement, c'est-à-dire non fixées au moment de la contraction, le pédoncule est toujours en position distendue. Une fois isolé, il ne se contracte plus.

En poursuivant mes recherches sur les fonctions des organites cellulaires

chez les Protozoaires, avec ma méthode de micropuncture ultraviolette<sup>(1)</sup>, il me parut intéressant de voir si on arriverait à provoquer une contraction du pédoncule en irradiant localement le myonème. Des recherches antérieures<sup>(2)</sup> sur certains Infusoires et Flagellés m'ont montré qu'il était parfaitement possible de provoquer des contractions généralisées du corps entier, ou des contractions localisées, en appliquant la micropuncture ultraviolette dans quelque point de la surface du corps de ces êtres unicellulaires. C'était par exemple, le cas avec *Paramecium*, *Blepharisma*, *Spirostomum*, *Climacostomum*, *Stentor*, *Euglena*.

En irradiant dans sa totalité une *Vorticella nebulifera* avec les rayons ultraviolets (c'est-à-dire que tout le corps, le pédoncule inclus, était dans la zone d'action des rayons), on la voit se contracter violemment et le pédoncule se mettre en tire-bouchon. Mais, si l'on irradie un point quelconque du pédoncule, on constate, non sans surprise, que ce dernier ne se contracte point. En irradiant pourtant un point quelconque du corps, surtout du péristome et de la zone des membranelles adorales, la contraction se fait aussitôt. Même si l'irradiation est localisée de telle manière qu'elle n'affecte que les extrémités seules des membranelles, sans toucher le corps cellulaire, la contraction survient tout de même. Si l'on irradie le corps dans la zone d'insertion du myonème du pédoncule, la contraction se produit. En irradiant longuement (2 à 3 minutes) cette zone, on voit parfois le corps de la Vorticelle se détacher du pédoncule, qui se redresse alors et ne réagit plus, par une contraction, aux secousses mécaniques ou à la micropuncture ultraviolette, même si celle-ci est appliquée à l'extrémité du myonème, qui était tout à l'heure en contact avec le corps.

J'ai irradié ensuite une zone limitée, vers le milieu du pédoncule en extension d'une Vorticelle, qui répondait normalement par contraction aux secousses ou à la micropuncture ultraviolette de son corps. Après 2 minutes d'irradiation, en faisant subir une secousse à l'animal, on voit la contraction du pédoncule s'opérer seulement dans les portions placées en dessus et en dessous de la zone irradiée, cette dernière restant distendue et incapable de se contracter. L'action photochimique des rayons a donc affecté la substance même du pédoncule. Si on applique alors la micropuncture sur le corps, on provoque la contraction du pédoncule, qui prend la forme caractéristique de deux portions spiralées, séparées par une portion droite;

---

(<sup>1</sup>) S. TCHAKHOTINE, *Revue générale des Sciences*, 46, 1935, p. 571 et 596.

(<sup>2</sup>) S. TCHAKHOTINE, *Comptes rendus*, 200, 1935, p. 2217.

la partie basilaire non irradiée du pédoncule se contracte donc aussi; ceci prouve que la transmission de l'excitation se fait quand même à travers la zone rectiligne et paralysée. Cette transmission se fait évidemment dans la substance même du myonème et non par la propagation dans ce dernier d'une onde de contraction, qu'on pourrait supposer incomplète dans la zone irradiée, à cause d'une rigidité de la gaine, survenue à la suite de l'irradiation. En effet, il me fut impossible de déceler nulle trace, même la plus minime, de contraction du myonème dans cette zone.

Si l'on irradie longuement (2 à 3 minutes et plus) le point d'intersection du pédoncule à la base du corps, on voit que ce pédoncule, après quelques contractions, finit par ne plus se contracter et reste distendu et rigide; le corps, irradié alors sur le péristome, répond par des contractions, qui restent localisées sur lui seul: le mécanisme de liaison entre le cytoplasme et le myonème est donc détruit. Parfois on voit même qu'à son insertion, le myonème dans la gaine est détaché du corps, la continuité entre celui-ci et la gaine restant pourtant intacte. Mais après quelque temps, dans ce dernier cas et dans le cas où le pédoncule est détaché, on voit le pédoncule commencer à s'enrouler lentement et à se raccourcir vers sa base en spirale. Ce phénomène est dû évidemment à une réaction tardive de la gaine: sa substance se dégonfle, se rétrécit et la gaine prend la forme qui est conditionnée par sa structure moléculaire, qui ne peut être autre que fibrillaire.

Dans le myonème, même après une irradiation très prolongée, je n'ai jamais pu observer de modifications morphologiques, ni à la lumière ordinaire ni à l'ultramicroscope.

Les expériences décrites ci-dessus démontrent que: 1° la substance contractile du myonème n'est pas sensible aux rayons ultraviolets de  $280\text{m}\mu$ , en ce qui concerne sa contractilité; 2° pour que la réaction de contraction du myonème à la micropuncture ultraviolette, qui est déclenchée par l'irradiation du corps, survienne, il faut que la liaison entre la masse cytoplasmique du corps qui se montre sensible aux rayons et le myonème, reste intacte (ce qui constitue une analogie avec la synapse entre les nerfs et les muscles des animaux supérieurs); 3° les rayons ultraviolets, en modifiant l'état colloïdal du myonème, lui enlèvent la faculté de se contracter; 4° néanmoins la faculté de transmettre le stimulus de la contraction n'est pas détruite par les rayons dans le myonème paralysé.



CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Contribution à l'étude des hétérosides flavonoliques des fruits de Sophora japonica (L.)*. Note <sup>(1)</sup> de MM. **JACQUES RABATÉ** et **JEAN DUSSY**, présentée par M. Gabriel Bertrand.

C. Charaux et J. Rabaté ont découvert et étudié récemment un nouvel hétéroside retiré des fruits de *Sophora japonica* (L.), le sophoricoside <sup>(2)</sup> insoluble dans l'eau, qui fournit par hydrolyse acide ou fermentaire du *d*-glucose et du génistéol <sup>(3)</sup>. Les solutions extractives aqueuses qui ont abandonné par repos le sophoricoside cristallisé sont privées de cet hétéroside par filtration. Elles contiennent encore un certain nombre d'hétérosides flavonoliques et, après de nombreuses tentatives, nous avons pu en retirer deux hétérosides : l'un bien connu et déjà extrait des feuilles de *Sophora*, le *rutoside* ; l'autre, que nous avons nommé le *Sophoraflavonoside*, est un hétéroside nouveau dont nous étudierons les propriétés.

*Préparation.* — Elle consiste : 1° en une défécation à l'acétate neutre de plomb, qui prive la solution d'un certain nombre de produits non hétérosidiques ; 2° en une précipitation des hétérosides flavonoliques par l'acétate de plomb ammoniacal ; 3° en une régénération de ces hétérosides à partir du précipité plombique.

Un litre de solution aqueuse correspondant à 1<sup>kg</sup> de gousses fraîches de *Sophora*, privé de tout le sophoricoside par un long repos en lieu frais et filtration, est acidifié par 5<sup>cm</sup><sup>3</sup> d'acide acétique. L'addition de 200<sup>cm</sup><sup>3</sup> d'acétate neutre de plomb (solution à 30 pour 100) amène la formation d'un précipité verdâtre (A). L'addition au liquide filtré de 180<sup>cm</sup><sup>3</sup> d'ammoniaque en deux fractions de 130<sup>cm</sup><sup>3</sup>, puis de 50<sup>cm</sup><sup>3</sup>, provoque la formation de deux précipités jaune d'or (B) et (C) qui sont recueillis séparément. On effectue encore une addition d'acétate neutre de plomb (50<sup>cm</sup><sup>3</sup> de la solution précédente), qui donne un précipité (D) et une addition d'ammoniaque (précipité E). Chacun de ces précipités est lavé, délayé dans 200<sup>cm</sup><sup>3</sup> d'eau et décomposé par l'hydrogène sulfuré. Les solutions, après essorage du précipité de sulfure de plomb, sont évaporées dans le vide, à sec, à basse température. Les extraits qui en résultent sont dissous dans 50<sup>cm</sup><sup>3</sup> d'eau et abandonnés en lieu frais.

La solution (A) n'a rien donné. Au bout de 2 à 3 jours de repos, la solution (B) laisse déposer des cristaux jaune verdâtre. Puis au bout d'une

---

<sup>(1)</sup> Séance du 16 mars 1936.

<sup>(2)</sup> C. CHARAUX et J. RABATÉ, *Journ. Pharm. Chim.*, 8<sup>e</sup> série, 21, 1935, 546.

<sup>(3)</sup> C. CHARAUX et J. RABATÉ, *Jour. Pharm. Chim.*, 8<sup>e</sup> série, 22, 1935, 32.

semaine environ, des cristaux jaune pâle apparaissent dans les solutions (C), (D) et (E).

*Caractérisation du rutoside.* — Les cristaux recueillis dans la solution (B) sont lavés et l'on effectue leur purification par cristallisation dans l'eau (rendement : 2<sup>g</sup> par kilogramme de fruits frais). C'est le rutoside, ainsi que nous l'a montré l'étude de ses propriétés physiques et chimiques.

*Étude du sophoraflavonoloside.* — Les cristaux recueillis dans les solutions (C), (D) et (E), sont purifiés par cristallisation dans l'eau.

On obtient alors le *sophoraflavonoloside* pur (rendement 5<sup>g</sup> par kilogramme de fruits frais), sous forme de fines aiguilles jaunes, perdant 6,6 pour 100 d'eau par chauffage à 110° dans le vide, fondant au bloc Maquenne à 207-208°.

$[\alpha]_D = -61^\circ$  ( $p = 0^g, 0597$ ,  $v = 20$ ,  $l = 2$ ,  $\alpha = -44'$ ) dans l'alcool à 50°.

La vitesse d'apparition de l'aglycone (1) est de 1<sup>m</sup>50<sup>s</sup>.

Il est facilement dédoublable par l'émulsine; mais l'hydrolyse acide est plus intéressante, car elle permet de déceler dans la molécule de cet hétéroside un diholoside. Si l'on chauffe 0<sup>g</sup>,20 de cet hétéroside avec 20<sup>cm</sup>3 d'acide sulfurique à 2 pour 1000 pendant 1 heure à l'ébullition, on observe la formation d'aglycone (46,9 pour 100) et d'un glucide réducteur (30 pour 100 exprimé en glucose), à pouvoir rotatoire très faible, qui, soumis à l'hydrolyse par l'acide sulfurique à 3 pour 100, pendant 2 heures, à l'ébullition fournit une solution renfermant 57,9 pour 100 d'un ose réducteur dont le pouvoir rotatoire est de +52,8 et dont la phénylosazone fond à +230°. C'est du glucose. L'hydrolyse de l'hétéroside peut être effectuée en un seul temps par l'acide sulfurique à 3 pour 100, mais, dans ces conditions, on n'observe pas le stade intermédiaire du diholoside. Ces hydrolyses s'expliquent fort bien si l'on admet la présence dans le sophoraflavonoloside d'un diholoside formé de l'union de 2<sup>mol</sup> de *d*-glucose. Nous avons obtenu ce diholoside à l'état cristallisé et nous en poursuivons l'étude.

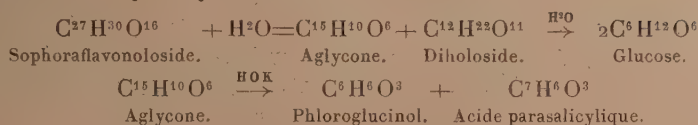
*Étude de l'aglycone.* — Les cristaux jaune d'or obtenus en cours de l'hydrolyse fondent à +292° et renferment 5,9 pour 100 d'eau de cristallisation. Fondus avec de la potasse, ils fournissent, d'une part, du phloroglucinol, d'autre part, un acide fondant vers 213°.

Les analyses élémentaires de ces divers produits permettent d'établir

---

(1) C. CHARAUX, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 6, 1924, p. 641.

les équations d'hydrolyse suivantes :



La formule et les propriétés chimiques de l'aglycone permettent de l'identifier au Kæmpferol ou 3,5.7.4'-tétraoxyflavone. Le diholoside est *probablement* relié à l'OH en position 3. Le sophoraflavonoloside est donc un hétérobioside nouveau le 3,5.7.4'-tétraoxyflavone-*d*-(di)-glucoside.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Le métabolisme du brome dans l'organisme humain.* Note <sup>(1)</sup> de M. **PIERRE** et M<sup>lle</sup> **CAMILLE CHATAGNON**, présentée par M. Gabriel Bertrand.

H. Zondek et A. Bier <sup>(2)</sup>, utilisant la microméthode de Roman pour le dosage du brome sanguin, établissent que les chiffres normaux s'étagent autour de 730 à 1100<sup>γ</sup> pour 100 et que dans une maladie, la Maniaco-Dépressive, ces chiffres se trouvent de 40 à 60 pour 100 au-dessous de la normale. Dosant le brome dans divers organes ils donnent pour l'hypophyse des chiffres autour de 15 à 30<sup>mg</sup> pour 100.

Reprenant l'étude du brome sanguin et des tissus à l'aide de la méthode de A. Damiens <sup>(3)</sup> nous consignons nos résultats dans les deux tableaux ci-après.

Depuis la date d'entrée les malades ont été sevrés de médicaments bromés. La bromémie, dans 23 cas sur 31, est supérieure au taux donné comme normal par Zondek et Bier; elle est très variable même pour le même cas pathologique. La diminution caractéristique de 40 à 60 pour 100 pour la Maniaco-Dépressive n'a pas été retrouvée. La teneur en brome de l'hypophyse n'atteint pas les taux donnés par Zondek et Bier. En réalité les variations de la bromémie semblent dues aux apports alimentaires variables et médicamenteux et sont soumises à des lois qui lui sont particulières comme le font soupçonner les variations du rapport Br/Cl.

Dans ces conditions il semble bien que les conclusions de Zondek et Bier ne peuvent pas être maintenues.

<sup>(1)</sup> Séance du 16 mars 1937.

<sup>(2)</sup> *Klin. Woch.*, 1932-1933.

<sup>(3)</sup> *Comptes rendus*, 171, 1920, p. 779; *Bull. Sc. Pharm.*, 27, 1920, p. 609, et 28, 1921, p. 37 et 85.

Maladie.	Entrée.	Nom et âge.	Examen du sang. Date.	Matière sèche en γ pour 100.	Rapport Br/Cl.
Maniaco-dépressive typique.	oct. 1935	Du..., 50 ans	26 déc. 1935	2382	0,00121
			7 fév. 1936	3223	0,0023
»	oct. 1935	Ca..., 39 »	26 déc. 1935	1461	-
			4 fév. 1936	3730	0,0024
»	déc. 1935	Bo..., 49 »	26 déc. 1935	2927	0,0027
			4 fév. 1936	2728	0,00193
»	déc. 1935	Pl..., 42 »	20 déc. 1935	2020	-
			26 déc. 1935	2385	0,00035
»	juil. 1935	Ju..., 60 »	10 janv. 1936	1028	0,00083
			17 janv. 1936	1782	0,00130
»	déc. 1935	Sa..., 63 »	9 janv. 1936	1697	0,00119
			15 janv. 1936	1516	0,00086
»	janv. 1936	Bru..., 39 »	17 janv. 1936	1501	0,00119
			14 janv. 1936	710	0,00056
»	juil. 1933	Bon..., 52 »	17 janv. 1936	1238	0,00089
			24 janv. 1936	1165	0,0008
»	nov. 1933	Ha..., 44 »	24 janv. 1936	791	0,00059
			9 janv. 1936	720	-
»	janv. 1936	An..., 27 »	17 janv. 1936	1574	0,00083
			28 janv. 1936	315	0,00022
»	oct. 1934	Be..., 25 »	6 fév. 1936	1000	0,00059
			15 fév. 1936	3885	0,0026
D. P.	sept. 1935	Za..., 26 »	24 janv. 1936	730	0,000526
»	août 1933	As..., 35 »	24 janv. 1936	752	0,000506
»	fév. 1936	Hi..., 31 »	5 fév. 1936	1606	0,00097
»	sept. 1930	Ja..., 47 »	11 fév. 1936	1980	0,00121
»	oct. 1934	Va..., 44 »	7 fév. 1936	3165	0,00196
Arrières.	oct. 1934	Pa..., 20 »	12 fév. 1936	2020	0,0013
»	oct. 1934	Mo..., 18 »	24 janv. 1936	923	0,00036
»	oct. 1934	Ne..., 17 »	24 janv. 1936	769	0,00036
Psyc. hall.	oct. 1934	Po..., 46 »	11 fév. 1936	3634	0,0028

Maladie.	Date d'entrée.	Nom et âge.	Organe.	En mg. % de mat. sèche.	Rapport Br/Cl.
Démence précoce	Juill. 1926	Le..., 49 ans	Hypophyse	6,7	-
		Décès : janv. 1936	Lobe occipital	2,518	0,0022
Syphilis cérébrale	Juin 1935	Be..., 63 ans	Lobe frontal	3,051	0,0036
		Décès : sept. 1935	Hypophyse	6,6	0,010
Démence vésanique	Oct. 1934	Pe..., 58 ans	Lobe occipital	4,42	-
		Décès : janv. 1936	Hypophyse	0,9554	0,00099
Démence	Août 1935	Ro..., 51 ans	Lobe frontal	7,04	0,0023
		Décès : sept. 1935			



SÉROTHÉRAPIE. — *Titrage de divers sérums thérapeutiques par neutralisation des anticorps in vitro*. Note de MM. **LOUIS COTONI** et **JACQUES POCHON**, présentée par M. Félix Mesnil.

Nous avons montré qu'on peut classer les sérums antipneumococciques<sup>(1)</sup> et antistreptococciques<sup>(2)</sup> à l'aide d'une méthode nouvelle de neutralisation des anticorps *in vitro*, fournissant en général des résultats parallèles à ceux des titrages chez les animaux. Il était vraisemblable que cette méthode conviendrait au titrage d'autres sérums thérapeutiques. Parmi ceux-ci, les uns, préparés contre le pneumocoque, les échantillons de streptocoque pathogènes au laboratoire, le bacille du rouget du porc, la bactérie charbonneuse, sont titrables *in vivo*; les autres (méningocoque, gonocoque) ne sauraient être titrés *in vivo* par la méthode classique, puisque le pouvoir pathogène expérimental fait défaut à ces espèces bactériennes. Nous avons étudié, dans le premier groupe, le titrage du sérum anti-rouget.

*Technique.* — On dispose l'expérience comme pour le titrage du sérum antipneumococcique, en modifiant les points suivants. L'émulsion de bacilles du rouget tués par l'alcool-éther contient par centimètre cube 0<sup>g</sup>.0015, ou moins s'il le faut, de poudre bactérienne, et demeure 4 heures à 35° avant l'emploi. L'extrait microbien, utilisé pour déceler les anticorps libres du sérum, est le centrifugat d'une macération du même antigène 4 heures à 35° (0<sup>g</sup>.002 par centimètre cube d'eau salée). On ajoute 1<sup>cm</sup><sup>3</sup> d'extrait dans chaque tube. Les filtrats de cultures liquides donnent de moins bons résultats. La lecture se fait après 15 minutes à 35°, de préférence sur fond noir : on cherche le tube le moins opaque, se différenciant du tube limpide témoin, qui contient le sérum normal. Pour certains échantillons de sérum opalescents, on rend la lecture plus aisée par l'adjonction, à chaque tube de la série, d'un tube où 1<sup>cm</sup><sup>3</sup> d'eau salée remplace 1<sup>cm</sup><sup>3</sup> d'extrait bactérien.

Cinq échantillons divers de sérum équin anti-rouget ont été titrés parallèlement *in vitro* et *in vivo*. Des souris blanches, le plus souvent 20 par sérum, recevaient chacune sous la peau 1/10<sup>e</sup> de centimètre cube de sérum, puis le lendemain, sous la peau du flanc du côté opposé, 1/100<sup>e</sup> de centimètre cube de culture de bacille du rouget capable de tuer les souris témoins à la dose de 1/1000000<sup>e</sup> de centimètre cube en 5 jours environ. Le tableau suivant résume les résultats des deux méthodes.

(1) *Comptes rendus*, 200, 1935, p. 2039.

(2) *Comptes rendus*, 201, 1935, p. 100.



Echantillons de sérum.	Doses de sérum injectées. Pourcentage des souris survivantes.			Doses de sérum neutralisant 0 <sup>s</sup> ,001 d'antigène.
	1/50 cm <sup>3</sup> .	1/20 cm <sup>3</sup> .	1/10 cm <sup>3</sup> .	
1.....	50 %	100 %	75 %	0,16 cm <sup>3</sup>
2.....	0	25	100	0,28
3.....	0	0	75	0,60
4.....	0	0	75	0,80
5.....	0	0	60	1,20

La méthode *in vivo* exige l'observation de précautions minutieuses et multiples. Il faut déterminer d'abord les doses respectives de culture et de sérum dont l'injection permettra la survie d'un certain pourcentage de souris. On doit posséder une culture de pouvoir pathogène connu et stable. Il faut utiliser pour chaque dose de sérum un grand nombre de souris, afin de niveler les différences de sensibilité individuelle. Deux expériences consécutives identiquement disposées fournissent souvent des pourcentages différents de survie et l'emploi d'un sérum étalon s'impose pour raccorder les expériences. On doit conserver parfois pendant une quinzaine de jours les animaux qui peuvent succomber tardivement, et des infections secondaires (*B. typhi murium*) risquent de fausser les résultats; la surinfection des souris par le b. du rouget lui-même est une autre cause d'erreur possible; en un mot, on peut reprocher à la méthode *in vivo* d'être lente, onéreuse, irrégulière dans ses résultats.

Avec la méthode *in vitro*, rien de tel. On élimine des facteurs aussi variables que la résistance des animaux et le pouvoir pathogène des cultures. Deux expériences consécutives fournissent des chiffres identiques ou très voisins. Le sérum-étalon n'est pas indispensable. Les résultats, obtenus rapidement et à peu de frais, se classent d'eux-mêmes et mettent en lumière des différences qu'on ne peut apercevoir *in vivo*. Un poids constant d'antigène neutralise le plus souvent des volumes d'autant plus faibles de sérums, que ces derniers permettent la survie d'un pourcentage de souris plus élevé.

Dans le même groupe de sérums titrables *in vivo*, le sérum anticharbon-neux n'a pu être jusqu'ici titré par notre méthode, l'antigène sec étant d'un maniement dangereux. Dans le groupe des sérums impossibles à titrer *in vivo*, nous avons pu nous assurer que le titrage de certains sérums anti-méningococciques est réalisable *in vitro* par notre méthode. Les sérums préparés avec les méningocoques A et B neutralisent les antigènes alcool-



éther homologues (premier temps de la méthode) et précipitent (deuxième temps) les extraits méningococciques. Pareillement, un *sérum antigonococcique* s'est montré capable, à la dose de  $0^{\text{cm}},35$ , de neutraliser  $0^{\text{g}},001$  d'antigène gonococcique sec.

Si l'on a soin d'utiliser pour chaque espèce microbienne un antigène sec étalon ou, au besoin, un antigène pour chaque groupe d'une espèce, cette méthode *in vitro* peut donc nous renseigner sur l'activité thérapeutique de sérums qu'on ne titrerait *in vivo* qu'à grand peine et sans précision suffisante. D'autre part, nous croyons, par analogie, que la méthode mérite d'être employée pour des sérums échappant jusqu'à ce jour à tout procédé efficace de contrôle. Ajoutons que nous avons pu l'utiliser dans l'étude de sérums concentrés.

A 16<sup>h</sup> l'Académie se forme en Comité secret.

La séance est levée à 16<sup>h</sup> 15<sup>m</sup>.

E. P.

## ERRATA.

(Séance du 17 février 1936.)

Note de M. *Alfred Leman*, Acétylation comparée des naphthols :

Page 581, ligne 12, *au lieu de* dihydroxy-2.7, *lire* dihydroxy-1.7.

(Séance du 2 mars 1936.)

Note de M. *Édouard Chatton* et M<sup>lle</sup> *Simone Brachon*, Le cinétome de l'*Opalina ranarum*, sa continuité génétique et son importance eu égard à l'évolution des appareils ciliaires :

Page 714, figure 7. Dans les trois lignes longitudinales, les points devraient être à droite des lignes. La courbe des lignes transversales devrait être inversée.

(Séance du 9 mars 1936.)

Note de MM. *Richard Fosse* et *Paul De Graeve*, Synthèse de la cyanamide par oxydation du formol et de l'ammoniaque :

Page 801, ligne 11, *au lieu de*  $\text{NO}^3\text{HSN}$ , *lire*  $\text{NO}^3\text{HN}$ .

Page 802, ligne 11, *au lieu de*  $\text{NO}^3\text{H}^5\text{N}$ , *lire*  $\text{NO}^3\text{H}^5\text{N}$ .

Page 803, ligne 4, *après* (0<sup>cm²</sup>,5, d'où cyanamide 0<sup>5</sup>,0105); *ajouter* : eau (14<sup>cm²</sup>); ammoniaque concentrée (2<sup>cm²</sup>); nitrate d'argent N/10 (0<sup>cm²</sup>,4); ....

Note de M. *G. Tanret*, Sur les vitesses d'hydrolyse comparées de quelques glucosides :

Page 882, ligne 8 à partir du bas, *au lieu de* Hydrolyse de 24 heures, *lire* Hydrolyse de 48 heures.

